

0250124P1

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 8月30日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-262295

[ST.10/C]:

[JP2001-262295]

出 願 人

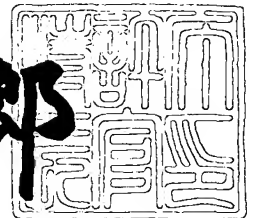
Applicant(s):

株式会社東芝

2003年 4月11日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3025606

【書類名】 特許願

【整理番号】 46B0130645

【提出日】 平成13年 8月30日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/02
H01L 21/31

【発明の名称】 半導体製造装置のパージ方法及び半導体装置の製造方法

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝
横浜事業所内

【氏名】 水島 一郎

【特許出願人】

【識別番号】 000003078

【氏名又は名称】 株式会社 東芝

【代理人】

【識別番号】 100097629

【弁理士】

【氏名又は名称】 竹村 壽

【電話番号】 03-3843-4628

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004961

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体製造装置のパージ方法及び半導体装置の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 CVD法によって半導体ウェーハ上にCVD膜を成膜処理した半導体製造装置を構成する反応槽内に堆積したCVD堆積膜を少なくともハロゲンガスを含むクリーニングガスによりエッチング除去する工程と、

前記CVD堆積膜をクリーニングガスによりエッチング除去する工程の後に、前記反応槽内に水素を含んだガスを流して前記反応槽内に残留しているクリーニングガスに対するパージを行う工程とを備えたことを特徴とする半導体製造装置のパージ方法。

【請求項 2】 CVD法によって半導体ウェーハ上にCVD膜を成膜処理した半導体製造装置を構成する反応槽内に堆積したCVD堆積膜を少なくともハロゲンガスを含むクリーニングガスによりエッチング除去する工程と、

前記CVD堆積膜をクリーニングガスによりエッチング除去する工程の後に、前記反応槽内に水蒸気を含んだガスを流して、前記反応槽内に残留しているクリーニングガスに対するパージを行う工程とを備えたことを特徴とする半導体製造装置のパージ方法。

【請求項 3】 CVD法によって半導体ウェーハ上にCVD膜を成膜処理した半導体製造装置を構成する反応槽内に堆積したCVD堆積膜を少なくともハロゲンガスを含むクリーニングガスによりエッチング除去する工程と、

前記CVD堆積膜をクリーニングガスによりエッチング除去する工程の後に、前記反応槽内に水に溶かすとアルカリとなる物質を含んだ含んだガスを流して、前記反応槽内に残留しているクリーニングガスに対するパージを行う工程とを備えたことを特徴とする半導体製造装置のパージ方法。

【請求項 4】 CVD法によって半導体ウェーハ上にCVD膜を成膜処理した半導体製造装置を構成する反応槽内に堆積したCVD堆積膜を少なくともハロゲンガスを含むクリーニングガスによりエッチング除去する工程と、

前記CVD堆積膜をクリーニングガスによりエッチング除去する工程の後に、前記反応槽内にアンモニアガスを流して、前記反応槽内に残留しているクリーニ

ングガスに対するパージを行う工程とを備えたことを特徴とする半導体製造装置のパージ方法。

【請求項 5】 請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかに記載された半導体製造装置のパージ方法によりパージされた反応槽内に半導体ウェーハを挿入し載置する工程と、

前記反応槽内において前記半導体ウェーハ上に C V D 膜を形成する工程とを備えたことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は半導体製造装置のパージ工程に関するもので、特に C V D (Chemical Vapor Deposition) 装置のドライクリーニング後のパージに関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

半導体製造装置、例えば、L P (Low Pressure) - C V D などの C V D 装置は、その使用によって反応槽内にシリコン、シリコン酸化物、シリコン窒化物あるいはその他の半導体装置で使用される薄膜の C V D 堆積膜が堆積する。このような C V D 堆積膜が厚くなり過ぎると、膜剥がれが生じてダスト汚染が発生するという問題があり、また、反応槽内の堆積膜の膜厚が不均一であると半導体ウェーハ上に成膜される C V D 膜が均一に形成されないという問題がある。そこで、従来はこのような問題が顕著にならない前に C l F₃ や F₂ などのハロゲンを含むクリーニングガスによるエッチング処理によりこの堆積膜を除去していた。通常モニタウェーハ上での累積膜厚がある一定以上になった場合にドライクリーニングを始め、経験的に十分であると判断された時間ドライクリーニングを実施していた。

このように、C V D チャンバー（反応槽）内部に付着した堆積膜のドライクリーニング方法としては、例えば、C l F₃ 等のエッチングガスが用いられている。このようなチャンバーのクリーニング後には、これ以降の通常の C V D プロセスを行う前にエッチングガスを完全にパージ除去する必要がある。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、 ClF_3 等のエッチングガスは、電気陰性度の高いハロゲンを含有しており、チャンバー表面に吸着したものをパージによってもなかなか脱離することができず、結果として長時間のパージを必要としていた。

チャンバーのクリーニング頻度が低くて済むような使用方法であれば、クリーニング後のパージ時間の長いことは特段の問題とはならないが、CVDプロセスを行う度にクリーニングを行わなければならないような場合にはスループットの低下を招いてしまう。

本発明は、このような事情によりなされたものであり、パージを短時間化することにより装置の稼働率を向上させて生産性を高めるCVD装置などの半導体製造装置のパージ方法及びこのパージ方法を用いてパージされた半導体製造装置を用いる半導体装置の製造方法を提供する。

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、CVD法によって半導体ウェーハ上にCVD膜を成膜処理した半導体製造装置を構成する反応槽内を ClF_3 などのハロゲンを含有するクリーニングガスを用いてドライクリーニングを行い、その後のパージ（置換除去）工程において以下（①～③）に示す材料を含む、例えば、窒素、アルゴン、酸素あるいはこれらの混合物などからなるガスを用いることを特徴としている。①水素、②水蒸気、③アンモニア等の水と反応して塩基となる材料。

すなわち、本発明の半導体製造装置のパージ方法は、CVD法によって半導体ウェーハ上にCVD膜を成膜処理した半導体製造装置を構成する反応槽内に堆積したCVD堆積膜を少なくともハロゲンガスを含むクリーニングガスによりエッチング除去する工程と、前記CVD堆積膜をクリーニングガスによりエッチング除去する工程の後に、前記反応槽内に水素を含んだガスを流して前記反応槽内に残留しているクリーニングガスに対するパージを行う工程とを備えたことを特徴としている。

【 0 0 0 5 】

また、本発明の半導体製造装置のパージ方法は、CVD法によって半導体ウェーハ上にCVD膜を成膜処理した半導体製造装置を構成する反応槽内に堆積したCVD堆積膜を少なくともハロゲンガスを含むクリーニングガスによりエッチング除去する工程と、前記CVD堆積膜をクリーニングガスによりエッチング除去する工程の後に、前記反応槽内に水蒸気を含んだガスを流して、前記反応槽内に残留しているクリーニングガスに対するパージを行う工程とを備えたことを特徴としている。

また、本発明の半導体製造装置のパージ方法は、CVD法によって半導体ウェーハ上にCVD膜を成膜処理した半導体製造装置を構成する反応槽内に堆積したCVD堆積膜を少なくともハロゲンガスを含むクリーニングガスによりエッチング除去する工程と、前記CVD堆積膜をクリーニングガスによりエッチング除去する工程の後に、前記反応槽内に水に溶かすとアルカリとなる物質を含んだ含んだガスを流して、前記反応槽内に残留しているクリーニングガスに対するパージを行う工程とを備えたことを特徴としている。

【 0 0 0 6 】

また、本発明の半導体製造装置のパージ方法は、CVD法によって半導体ウェーハ上にCVD膜を成膜処理した半導体製造装置を構成する反応槽内に堆積したCVD堆積膜を少なくともハロゲンガスを含むクリーニングガスによりエッチング除去する工程と、前記CVD堆積膜をクリーニングガスによりエッチング除去する工程の後に、前記反応槽内にアンモニアガスを流して、前記反応槽内に残留しているクリーニングガスに対するパージを行う工程とを備えたことを特徴としている。

本発明の半導体装置の製造方法は、請求項1乃至請求項4のいずれかに記載された半導体製造装置のパージ方法によりパージされた反応槽内に半導体ウェーハを挿入し載置する工程と、前記反応槽内において前記半導体ウェーハ上にCVD膜を形成する工程とを備えたことを特徴としている。

【 0 0 0 7 】

本発明は、さらに、請求項1乃至請求項4のいずれかに記載された発明において、次のような構成を有するようにすることができる。(1) 前記反応槽内に

残留している残留ガスをモニタすることによってパージの終了を判定すること。

- (2) 残留ガスの質量分離によって前記残留ガスをモニタすること。(3) 前記パージを行う工程において、圧力変動を繰り返すことにより排気速度を変化させること。(4) 前記圧力変動の圧力変動値が3桁以上異なるようにすること。(5) 前記パージを行う工程において、前記反応槽及びこの反応槽に接続された排気管の温度を前記CVD膜を成膜する時の温度より高くすること。(6) 前記反応槽内に残留している残留ガスを次のプロセスにおけるドーピングガスとすること。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、図面を参照して発明の実施の形態を説明する。

まず、図1を参照して第1の実施例を説明する。

図1は、半導体製造装置である縦型CVD装置の概略断面図である。縦型に置かれた反応槽（以下、チャンバーという）2には、その使用時にシリコンなどの半導体ウェーハが載置される。チャンバー2の下部にはガス導入口1が取り付けられており、ここからチャンバー2の内部にクリーニングガスが導入されるように構成されている。チャンバー2の半導体ウェーハが載置される部分には、その部分を加熱するために、ヒータ3が外側に配置されている。チャンバー2には圧力制御バルブ5を有する排気配管4を介してポンプ6が接続されており、内部が適宜排気されるように構成されている。

【0009】

図1に示すCVD装置を用いてLP-CVDプロセスによるシリコン膜を成膜した後に、 ClF_3 ガスをクリーニングガスとして用いてドライクリーニングを行った。ドライクリーニング前のCVD装置のチャンバー（反応槽）内部には、シリコン膜が300nm程度付着した状態であった。チャンバーを一旦減圧にした後、1600sccmの窒素（ N_2 ）で希釈した ClF_3 ガスを900sccm、チャンバー温度350℃、チャンバー圧力20Torrの状態に保ったチャンバー内部に供給し、チャンバー内部のシリコン堆積膜と反応させてチャンバー内部のシリコン膜をドライクリーニング除去した。クリーニング終了については

、 ClF_3 ガスとシリコン膜との反応が発熱反応であることから、チャンバーの内部温度計あるいはチャンバーを加熱するヒーターのパワーをモニタして、その変化から判定することができる。

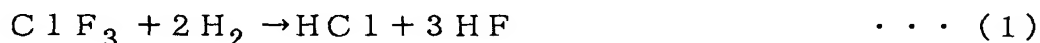
【0010】

クリーニング終了後、 ClF_3 ガスと窒素の供給を止め、ガスを全く流さない状態でチャンバー内部を引ききり、2分間保持した。このときの圧力は0.8 m Torrであった。この後、チャンバー内部に5 s l mの窒素と、5 s l mの水素(H_2)との混合ガスを流して2分間保持した。このときの圧力は100 Torrであった。この引ききりステップと、混合ガスを流すステップを繰り返す、サイクルパーズを合計3回行った結果、四重極質量計(Q-mass)7によるモニタで、 ClF_3 の残留ガスが検知できなくなっていることを確認した。また、 ClF_3 が分解してできるCl、Fのいずれも検出されなくなった。

これに対して比較のため、水素と窒素の混合ガスの代わりに、窒素を10 s l m流した場合について同様にQ-massによるモニタを行ったところ、上記と同一繰り返し回数ではCl等の残留が見られ、十分にパーズができていないことが確認された。

【0011】

ここでこのように、水素を含んだガスを用いてパーズを行うことで ClF_3 を効果的に除去できるようになったのは、



で表される反応が起こり((1)式参照)、残留 ClF_3 を除去できたためであると考えられる。

なお水素の添加量としては、この実施例では窒素と同一としたが、必ずしもこれに限られるものではなく、100%の水素(つまり水素のみ)であっても構わない。また流量についても、この実施例では5 s l mとしたが、500 s c c m以上であれば添加効果を発揮することができる。

この実施例によれば、パーズを短時間化することができ、装置の稼働率を向上させることが可能になる。

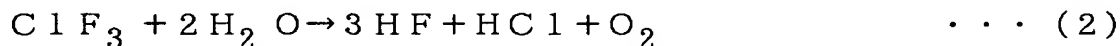
【0012】

次に、第 2 の実施例を説明する。

この実施例では第 1 の実施例と同様にチャンバー内部にシリコン膜が付着した状態で ClF_3 ガスを用いたクリーニングを行った。このクリーニング後のパージにおいては、5 s l m の窒素に加えて、2 5 s c c m の水蒸気 (H_2O) を混合したガスで行った。この時のチャンバー圧力は、1 0 0 T o r r であり、したがって水蒸気分圧は、0 . 5 T o r r (すなわち 0 . 5 m m H g) となる。第 1 の実施例と同様の引ききるステップとガスを流すステップとを行うサイクルパージを合計 5 回繰り返した。そして Q - m a s s によるモニタの結果、 ClF_3 ガス起因と考えられる HCl や HF などの残留ガスが、全く見られなくなったことが確認された。比較のために行った水蒸気を加えない窒素のみを流した場合には、同一回数のサイクルパージでは HF や HCl が残留していることが確認されており、この実施例のように水蒸気を加えることにより効果的に HF が除去できたものと判断できる。

【 0 0 1 3 】

このように水蒸気の添加によって HF や HCl が除去できたのは、 ClF_3 を流した際にチャンバー内部に残留している水分があると、その水分と ClF_3 とが反応してしまい、



(2) 式によって HF や HCl が生成されるためである。したがってパージ時に水分を供給することにより HF や HCl がともに脱離できるため、残留 HF 、 HCl 量を低減させることができる。

しかしながら、水蒸気を添加したパージにおいては、そのパージ直後において、残留 HF 、 HCl 量は低減できるものの、逆に水蒸気は残留してしまう。これを避けるために、水蒸気を含んだガスでのパージののち、全く水蒸気を含まないガスでのパージを続けて行うことが望ましい。その条件としては、例えば、上述した水蒸気を添加した条件において、水蒸気の添加のみを止めたようなものとすればよい。

【 0 0 1 4 】

パージ時に水分を添加するという方法に関しては、これまでに特開平 5 - 3 3

1 6 3 0 号公報に示す「三フッ化塩素ガスの除去方法」がある。この公開公報においては、添加量として 1 m m H g 以上の分圧の水蒸気を含んだ空気もしくはガスを用いることが望ましいことが示されている。しかしながらこの実施例によれば、1 m m H g よりも低い水蒸気分圧においても水蒸気添加の効果があることが確認された。その効果は、0 . 0 5 T o r r (= 0 . 0 5 m m H g) 以上であれば十分であった。また公知公開公報においては、水蒸気を空気または窒素に添加するプロセスのみが示されているが、実際には水蒸気が残留するという問題があり、水蒸気添加後のパージの後に水蒸気を添加しないガスでのパージを行うことが望ましい。

この実施例によれば、パージを短時間化することができ、装置の稼働率を向上させることが可能になる。

【 0 0 1 5 】

次に、第 3 の実施例を説明する。

この実施例では、第 1 の実施例と同様にチャンバー内部にシリコン膜が付着した状態で、 C l F_3 ガスを用いたクリーニングを行った。このクリーニング後のパージにおいては、5 s l m の窒素に加えて、1 0 0 s c c m の水蒸気を混合したガスで行った。第 1 の実施例と同様の引ききるステップとガスを流すステップとを行うサイクルパージを、合計 5 回繰り返した結果、Q - m a s s によるモニタの結果、 C l F_3 ガス起因と考えられる H F や H C l などの残留ガスが全く見られず、同様にチャンバー内部にシリコン膜が付着した状態で C l F_3 ガスを用いたクリーニングを行った。このクリーニング後のパージにおいては、2 s l m の窒素に加えて、5 0 0 s c c m のアンモニア (N H_3) を混合したガスで行った。引ききるステップとガスを流すステップとを繰り返すサイクルパージを合計 3 回繰り返した結果、Q - m a s s によるモニタにより、 C l F_3 ガス起因と考えられる H C l や H F などの残留ガスが、全く見られなくなったことが確認された。

【 0 0 1 6 】

このようにアンモニアを添加することによって、H F や H C l が除去できたのは、 C l F_3 を流した際に、チャンバー内部の残留水分との反応によって形成さ

れたHFやHClが、 NH_3 と反応することで NH_4F や NH_4Cl が生成されるためである。これによって、チャンバー内に残留した酸であるHFやHClを、より安定な塩である NH_4F や NH_4Cl に変化させ、この結果として装置内部の金属部分が腐食され易い状態であったものが、腐食の懸念を低減できるようになる。

なおこの実施例においては、添加ガスとしてアンモニアを用いたが、HFやHClと反応するガスとして、酸であるHFやHClと中和するものであればよく、例えば、NaOHやKOHなど、水に溶かすとアルカリとなる物質であればよい。

この実施例によれば、パージを短時間化することができ、装置の稼働率を向上させることが可能になる。

【0017】

次に、図1及び図2を参照して第4の実施例を説明する。

図2は、イオン電流のパージ回数依存性を示す特性図である。この実施例では、第1の実施例の場合と同様に、チャンバー内部にシリコン膜が付着した状態で ClF_3 ガスを用いたクリーニングを行った。このクリーニング後のパージを5s1mの窒素を流すことにより行った。図1に示したように、チャンバーの排気側に四重極質量計(Q-mass)7をセットし、その変化を調べた。引ききりステップごとに測定したHF、HCl、Clの質量数のQ-massによるピーク強度の変化を図2に示した。引ききり、ガス供給のサイクルを7回繰り返すことで、いずれのピークも検出されなくなり、十分なパージが行われたことがわかる。このようなモニタを行うことにより、必要十分な回数のパージを行うことができる。

この実施例ではパージ時のガスとして窒素のみを用いたが、第1から第3の実施例に示したようなガスの添加を行う場合にも同様に有効であり、いずれの場合においても、上記7回よりも少ないサイクル回数で、残留FあるいはCl濃度が検出限界以下となっていることが確認され、必要十分な回数、時間のパージを行うことができるようになった。

この実施例によれば、パージを短時間化することができ、装置の稼働率を向上

させることが可能になる。

【 0 0 1 8 】

次に、第 5 の実施例を説明する。

この実施例では、第 1 の実施例同様、チャンバー内部にシリコン膜が付着した状態で、 ClF_3 を用い、チャンバー内部に付着したシリコン膜をクリーニング除去した。この後のサイクルパージステップにおいて、窒素の流し方に関しては、第 1 の実施例と同様に、引ききるステップと窒素を流すステップとを繰り返した。この窒素を流すステップにおいて、この実施例では、特に、窒素を 10slm 流した状態で圧力を 400Torr になるように排気側のコンダクタンス制御を行った。この結果、第 1 の実施例等で示した排気側のコンダクタンス制御を特に行わなかった場合と比較して、 $Q\text{-mass}$ によるモニタの結果、サイクルパージ回数が 5 回必要なところを 4 回で済むようになることが確認された。

このような、窒素を流す際に圧力を高くすることの効果が現れる理由に関しては、チャンバー壁等に付着している残留ハロゲンに対して、窒素のアタックする頻度が高くなるために、ハロゲンの脱離効率が上がり、少ないサイクルパージ回数で十分となったのである。

【 0 0 1 9 】

なお、この実施例において、引き切り時の圧力は、 1mTorr 、また窒素を流した時点での制御圧力は、 400Torr と、その圧力差が 5 桁以上あった。さまざまな圧力に制御した場合でパージ効率を比較したところ、引き切り時と窒素を流した時点での圧力差が 3 桁以上あると、良好なパージ効率を実現できることが確認された。

この実施例によれば、パージを短時間化することができ、装置の稼働率を向上させることが可能になる。

【 0 0 2 0 】

次に、第 6 の実施例を説明する。

チャンバー内部にシリコン膜が付着した状態で、 ClF_3 ガスを用い、チャンバー内部に付着したシリコン膜をクリーニング除去した。クリーニングプロセスにおいては、チャンバー温度は、 400°C 、また排気配管は、 50°C に制御した

が、この後のパージステップでは、チャンバー温度は、 850°C 、排気配管温度は 150°C に制御した。このようにクリーニングステップよりも高い温度に制御することで、付着したガスの脱離効率を上げることができ、パージ効率を上げることが可能となる。実際、前記実施例と同様に $Q-mass$ によりモニタした結果、サイクルパージ回数が5回必要なところを4回で済むようになることが確認された。

【0021】

なおこの実施例は、 ClF_3 によるクリーニングガスの場合について記述したが、ソースガスとしてハロゲンを含有するプロセスであれば、クリーニングプロセスに限らず、CVDプロセスにおいても同様の効果を実現できる。例えば、 SiH_2Cl_2 をソースガスとして用いるCVDなどがそれにあたる。

また、この実施例ではパージステップでのチャンバー温度は 850°C 、排気配管温度は、 150°C に制御したが、温度はこれに限定されるものではなく、その装置が構成上各部位の温度をどこまで上げることができるか、また昇降温に要する時間がどの程度か、によって、適宜変更して応用することができる。

以上、第1の実施例から第6の実施例まで、それぞれ有効なパージ方法を示したが、当然のことながらこれらを組み合わせた方法によるパージもちろん可能であり、それはそれぞれを単独で実施するよりも良好なパージ効率を実現することができる。

この実施例によれば、パージを短時間化することができ、装置の稼働率を向上させることが可能になる。

【0022】

次に、第7の実施例を説明する。

チャンバー内部にシリコン堆積膜が付着した状態で、 ClF_3 ガスを用い、チャンバー内部に付着したシリコン堆積膜をクリーニング除去した。こののち、窒素を用いてチャンバー内部のパージを行った。 $Q-mass$ によるモニタによりHFが残留していることが確認されている状態で、このチャンバーを用いて、シランガス 300 sccm 、圧力 1 Torr 、温度 600°C の条件で多結晶シリコン膜を堆積した。

この膜中に含有された不純物を SIMS を用いて測定したところ、基板と堆積膜との界面に、ピーク濃度 10^{18} cm^{-3} の F が存在することが確認された。

この膜を用いて MOS キャパシタのゲート電極を形成し、作成した MOS キャパシタについて、その耐圧を TDDB 測定により調べたところ、F を含有しない多結晶シリコン膜をゲート電極とした場合と比較して、短時間で不良となるキャパシタの割合が低下していることが確認された。

【 0 0 2 3 】

このような F の効果については、Y. Mitani 他, 1999 IEEE International Reliability Physics Symposium Proceedings, 37th Annual (Cat. No.99CH36296) (USA) P.P.93-8 に示されるように、F にはゲート酸化膜に存在する欠陥を補償する働きがあるためと考えられる。この実施例による方法は、プロセス工程数を全く増やすことなく、単にチャンバー中に残留したガスを、制御された分量だけ残しておくことで、デバイス上のメリットを有する構造を実現することができる、極めて優れた方法ということができる。

以上、実施例で説明したパージ方法によりドライクリーニングされた半導体製造装置（CVD 装置）の反応槽内にシリコンなどの半導体ウェーハを挿入し固定する。そして、反応槽内において、半導体ウェーハ上にシリコン酸化膜などの CVD 膜を堆積させ、さらに後処理工程を行って半導体装置を形成する。

【 0 0 2 4 】

【発明の効果】

以上パージ効率を向上させ、パージ時間を短縮することにより、半導体製造装置の稼動効率を上げることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の CVD 装置の概略断面図。

【図 2】

本発明のパージ特性を示す特性図。

【符号の説明】

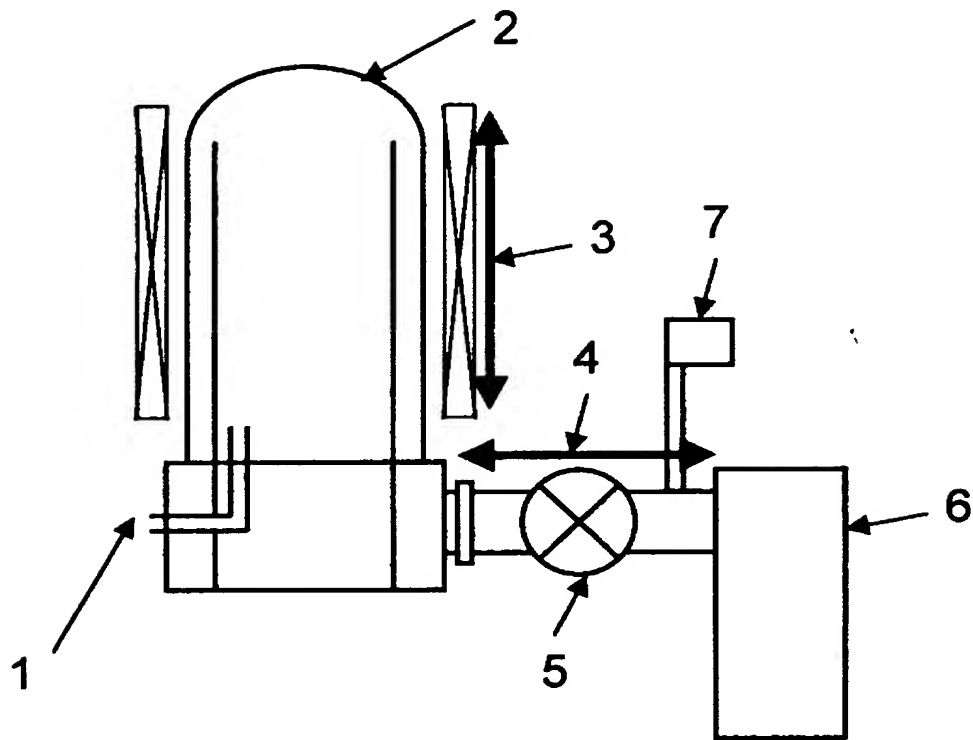
1 . . . ガス導入口、 2 . . . チャンバー、

- 3 . . . ヒータ（チャンバー加熱用）、 4 . . . 排気配管、
5 . . . 圧力制御バルブ、 6 . . . ポンプ、
7 . . . 四重極質量計（Q - m a s s）。

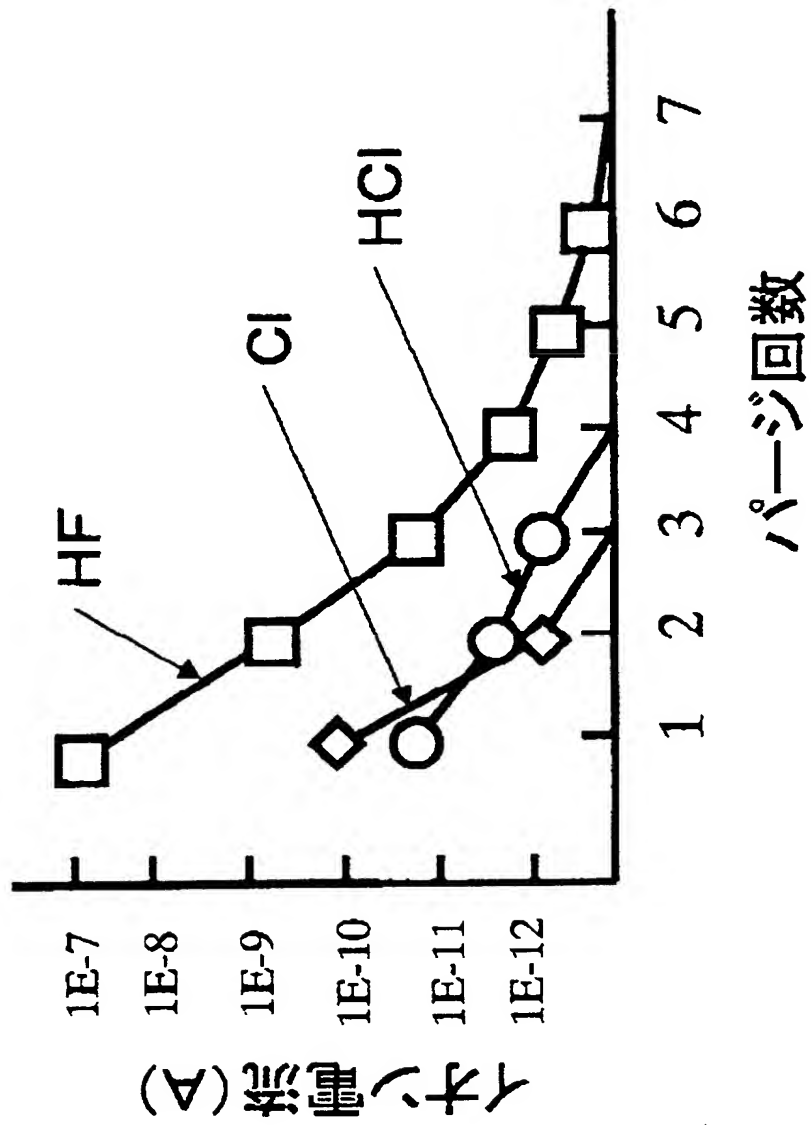
【書類名】

図面

【図 1】



【図2】



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 パージを短時間化することにより装置の稼働率を向上させて生産性を高めるCVD装置などの半導体製造装置のパージ方法及びこのパージ方法を用いてパージされた半導体製造装置を用いる半導体装置の製造方法を提供する。

【解決手段】 CVD法によって半導体ウェーハ上にCVD膜を成膜処理した半導体製造装置を構成する反応槽2内を ClF_3 などのハロゲンを含むクリーニングガスを用いてドライクリーニングを行う。その後のパージ（置換除去）工程において以下（①～③）に示すガスを用いる。①水素を含んだガス、②水蒸気を含んだガス、③アンモニア等の水と反応して塩基となる材料を含んだガス。

【選択図】

図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003078]

1. 変更年月日 2001年 7月 2日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区芝浦一丁目1番1号
氏 名 株式会社東芝

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-163485

(43)公開日 平成6年(1994)6月10日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 L 21/302
21/31

識別記号

N 9277-4M
C

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-308347

(22)出願日 平成4年(1992)11月18日

(71)出願人 000006633

京セラ株式会社
京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

(72)発明者 竹村 仁志

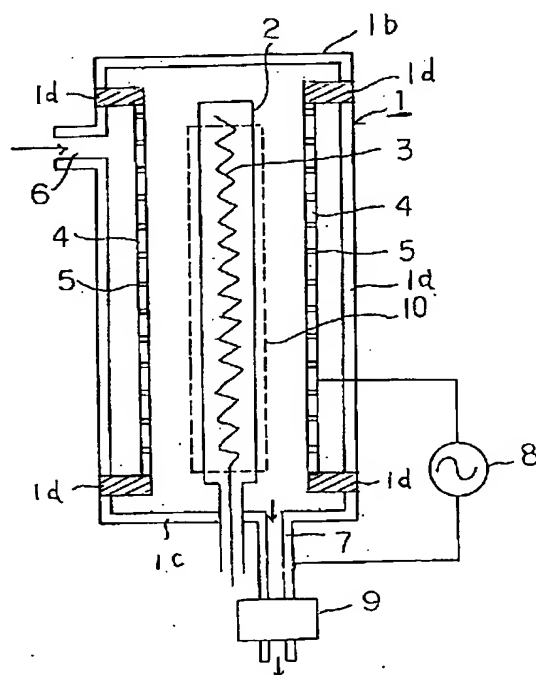
滋賀県八日市市蛇溝町長谷野1166番地の6
京セラ株式会社滋賀八日市工場内

(54)【発明の名称】 グロー放電成膜用反応炉内部の残留ハロゲン除去方法

(57)【要約】

【目的】ハロゲン元素を含まない高品質のアモルファスシリコン膜を形成する。

【構成】被成膜用基体と該基体を所定の温度に設定するためのヒーターが設けられた反応炉内部にアモルファスシリコン系成膜用ガスを導入するとともに、該反応炉内部にグロー放電を発生させて、上記基体にアモルファスシリコン系膜を形成し、その後、該成膜基体を反応炉内部より取り出し、然る後に該反応炉内部にハロゲン元素を含むエッチング用ガスを導入してクリーニングを行い、次いで上記ヒーターが加熱状態の反応炉内部に空気又は不活性ガス又は水素ガスを通過させ、然る後に上記ヒーターが加熱状態の反応炉内部にヘリウムガスを導入するとともに、該反応炉内部にヘリウムガスによるプラズマを発生させて残留ハロゲンを除去することを特徴とするグロー放電成膜用反応炉内部の残留ハロゲン除去方法。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 被成膜用基体と該基体を所定の温度に設定するためのヒーターが設けられた反応炉内部にアモルファスシリコン系成膜用ガスを導入するとともに、該反応炉内部にグロー放電を発生させて、上記基体にアモルファスシリコン系膜を形成し、該成膜基体を反応炉内部より取り出した後の該反応炉内部にハロゲン元素を含むエッチング用ガスを導入してクリーニングを行い、次いで上記ヒーターが加熱状態の反応炉内部に空気又は不活性ガス又は水素ガスを通過させ、然る後に上記ヒーターが加熱状態の反応炉内部にヘリウムガスを導入するとともに、該反応炉内部にヘリウムガスによるプラズマを発生させて残留ハロゲンを除去することを特徴とするグロー放電成膜用反応炉内部の残留ハロゲン除去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は成膜用又はエッチング用の反応炉内部に残留したハロゲンを除去して成膜特性の信頼性を高め且つ反応炉内部の腐食を防いで反応炉の長寿命化を達成することができたグロー放電成膜用反応炉内部の残留ハロゲン除去方法に関するものである。

【0002】

【従来技術及びその問題点】 アモルファスシリコン膜をグロー放電分解法により形成した場合には、その成膜用原料であるシランガスの分解に伴って放電用電極板やその他の反応炉内部が粉体等により汚染される。このような粉体は同じグロー放電分解装置を用いて次のアモルファスシリコン膜（以下、アモルファスシリコンを a-Si と略す）を形成しようとする成膜中に取り込まれて成膜欠陥を引き起こし、その欠陥部で特性劣化が生じる。

【0003】 かかる問題点を解決するために、a-Si 膜を形成したグロー放電分解装置の反応炉内部へ、例えば CF₄ ガス、SF₆ ガス、ClF₃ ガス及び NF₃ ガス等のフッ素系エッチングガスを導入し、必要に応じてプラズマを発生させ、これに伴うエッチングにより上記粉体をガス化して除去している。

【0004】 しかしながら、このようなフッ素系エッチングガスなどをを用いた場合には上記のようなガスエッチング洗浄を行うことができるが、その反面、そのフッ素が反応炉内部に残留するという問題点がある。

【0005】 かかる問題点を解決するために、そのガスエッチング洗浄の後に、分子状態の水素を流してフッ素を除去するというフッ素除去方法が提案されている（特開平 1-152274 号参照）。

【0006】 また、分子状態のシラン、ホスフィン、アルシン、ジボラン、アンモニア及び低級パラフィン炭化水素の少なくとも一種である水素含有化合物ガスを流してフッ素を除去するというフッ素除去方法も提案されている（特開平 2-190472 号参照）。

【0007】 しかしながら、上記提案のガスエッチング洗浄及びフッ素除去方法によっても未だ満足し得る程度にフッ素が除去されないということが種々の実験により判明した。

【0008】 従って、本発明の目的は、成膜特性の信頼性を更に一段と高め、しかも、反応炉内部の腐食を防いで反応炉の長寿命化を達成することのできたグロー放電成膜用反応炉内部の残留ハロゲン除去方法を提供するものである。

【0009】

【問題点を解決するための手段】 本発明のグロー放電成膜用反応炉内部の残留ハロゲン除去方法は、被成膜用基体と、その基体を所定の温度に設定するためのヒーターが設けられた反応炉内部に a-Si 系成膜用ガスを導入するとともに、反応炉内部にグロー放電を発生させて、上記基体に a-Si 系膜を形成し、この成膜基体を反応炉内部より取り出した後の反応炉内部にハロゲン元素を含むエッチング用ガスを導入してクリーニングを行い、次いで上記ヒーターが加熱状態の反応炉内部に空気又は不活性ガス又は水素ガスを通過させ、然る後に上記ヒーターが加熱状態の反応炉内部にヘリウムガスを導入するとともに、反応炉内部にヘリウムガスによるプラズマを発生させて残留ハロゲンを除去することを特徴とする。

【0010】

【作用】 a-Si 膜を形成したグロー放電分解装置の反応炉内部には、その成膜用基板の加熱用ヒーターが設けられているが、そのヒーターにより加熱せずに上記ガスエッチング洗浄を行っており、これにより、そのガスによりヒーター表面が腐食せず、そのヒーターの寿命を著しく高めることができる。しかしながら、その後のフッ素除去でも、そのヒーターを取り付けたまま行うが、既に提案されたフッ素除去方法によりフッ素除去を行っても、このヒーターにも依然として幾分かフッ素が残留していることが判明した。このような残留フッ素の存在は、特に a-Si 膜の成膜時にヒーターを約 300～400℃ にまで高めるので、そのヒーターの高エネルギー状態でフッ素が放出するということにより判った。

【0011】 そこで、上記構成のグロー放電成膜用反応炉内部の残留ハロゲン除去方法によれば、上記知見に基づき反応炉内部にハロゲン元素を含むエッチング用ガスを導入してクリーニングを行った後の残留ハロゲンの除去において、上記ヒーターが加熱状態の反応炉内部に空気又は不活性ガス又は水素ガスを通過させ、然る後に上記ヒーターが加熱状態の反応炉内部にヘリウムガスを導入するとともに、反応炉内部にヘリウムガスによるプラズマを発生させて残留ハロゲンを除去する。これにより、そのヒーターに付着したハロゲンを除去し、次の成膜では、そのヒーターの昇温によるハロゲンの放出をなくし、その結果、ハロゲン元素を含まない高品質の a-Si 膜を形成する。

【0012】また、本発明者は繰り返し行った実験により下記の諸点を確認した。

【0013】本発明によれば、上記ヒーターが加熱状態であるパージやヘリウムプラズマにおいて、基板温度を成膜時の基板温度よりも高くするとよい。例えば、成膜時の基板温度280℃に比べて、280～330℃に設定するとよい。しかも、グロー放電分解用電極板や、反応炉の側壁からのハロゲン放出を促すためにも、それらを加熱するとよい。グロー放電分解用電極板であれば、150～190℃に設定するとよい。反応炉の側壁であれば、80～120℃に設定するとよい。

【0014】上記反応炉内部に通過させる空気又は不活性ガス又は水素ガスのうち、特に不活性ガスが水分を含みないので、好適である。

【0015】そして、これらのガスを、上記ヒーターが加熱状態の反応炉内部に導入するに際して、その昇温とガスパージにおける昇温時間が30分以上あればよく、これにより、ハロゲンの放出が行われる。

【0016】また、上記ヒーターが加熱状態の反応炉内部にヘリウムガスを導入するとともに、反応炉内部にヘリウムガスによるプラズマを発生させて残留ハロゲンを除去するに当たっては、ハロゲンの放出が40分で大きく減衰するので、60分以上の所要時間であればよい。このプラズマの圧力は、10～40mTorr、好適には20mTorr前後であればよい。また、それに印加する高周波電力は300～700W、特に500W以上が好ましい。

【0017】

【実施例】以下、本発明をa-Si感光体ドラムを作製するグロー放電分解装置を例にとって詳細に説明する。

【0018】〔グロー放電分解装置〕図1はグロー放電分解装置であり、図中、1は円筒形状の金属製反応炉、2は感光体ドラム装着用の円筒形状の導電性基板支持体、3は基板加熱用ヒーター、4はa-Siの成膜に用いられる円筒形状のグロー放電用電極板であり、この電極板4にはガス噴出口5が形成されており、そして、6は反応炉内部へガスを導入するためのガス導入口、7はグロー放電に晒されたガスの残余ガスを排気するためのガス排出口であり、8は基板支持体2とグロー放電用電極板4の間でグロー放電を発生させる高周波電源、9は排気用ポンプである。また、この反応炉1は円筒体1aと、蓋体1bと、底体1cとからなり、そして、円筒体1aと蓋体1bとの間、並びに円筒体1aと底体1cとの間にはそれぞれ絶縁性のリング1dを設けており、これによって高周波電源8の一方の端子は円筒体1aを介してグロー放電用電極板4と導通しており、他方の端子は底体1cを介して基板支持体2と導通している。

【0019】このグロー放電分解装置を用いてa-Si感光体ドラムを作製する場合には、a-Si成膜用のドラム状基板10を基板支持体2に装着し、a-Si生成用ガスをガス導入口6より反応炉内部へ導入し、このガスをガス噴出口5を介して基板面へ噴出し、更にヒーター3によって基板を所要の温度に設定するとともに基板支持体2と電極板4の間でグロー放電を発生させ、これにより、基板10の周面にa-Si膜が成膜できる。

【0020】本実施例の成膜条件は表1に示す通りである。この場合、反応炉1の円筒体1aは約80℃であり、また、電極板4は約150℃であった。

【0021】

【表1】

a-Si 生成用ガス	SiH ₄ 流量 200 SCCM
	He 流量 200 SCCM
高周波電力	200W
ガス圧力	0.6 Torr
基板温度	250℃
成膜時間	5時間
膜の厚み	30 μm

【0022】〔例1〕上記のように a-Si 感光体ドラムを製作した場合、電極板 4 や反応炉内部には汚染物質が付着していた。

【0023】そこで、基板 10 と概ね同形状のアルミニウム金属からなる導電性ダミー基板を基板支持体 2 に装着し、次いで ClF₃ ガスをガス導入口 6 より反応炉内部へ導入し、ガス噴出口 5 を介してダミー基板へ向けて

噴出し、そのガスを反応炉内部に充填させ、これによってガスエッチングが行われて前記汚染物質がガス化する。このガスエッチングの条件は表 2 に示す通りである。

【0024】

【表 2】

エッチングガス	ClF ₃ 流量 1000 SCCM
ガス圧力	10 Torr
温度	常温（ヒーター非加熱）
エッチング時間	2.0 時間

【0025】次に上記ヒーター 3 を約 300℃ に設定し、更に反応炉 1 の円筒体 1a と、電極板 4 とにヒーターを設けて、それぞれの設定温度を約 100℃、約 170℃ にまで昇温した。そして、下記の条件によりパージを行った。

【0026】先ず最初に窒素 (N₂) ガスをガス導入口 6 より反応炉内部へ導入し、ガス噴出口 5 を介してダミー基板へ向けて噴出し、そのガスを反応炉内部に充填させ、そして、ガス排出口 7 より排出する。この N₂ ガスの流入条件は、500 sccm の流量で、圧力 1 Torr

rで流し、約30分間連続してパージを行った。次いで、到達真空度まで真空引きを行って、N₂ガスを圧力500 Torrになるまで反応炉に充填させるという工程を、3回繰り返す。

【0027】その後、昇温を継続しながら到達真空度

まで真空引きを行って、表3の条件により反応炉内部にヘリウム(He)ガスを導入するとともに、反応炉内部にヘリウムガスによるプラズマを発生させた。

【0028】

【表3】

ヘリウムガス	流量300SCCM
ガス圧力	20mTorr
高周波電力	500W
プラズマ時間	1.0時間

【0029】次に、上記のようにガスエッチングとフッ素除去が行われたグロー放電分解装置を用いて、先の成膜条件と同じにしてa-Si感光体ドラムを再度作製した。そして、このa-Si感光体ドラムの膜のフッ素量を測定したところ、0.1ppm以下であった。尚、このフッ素量は2次イオン質量分析計を用いたSIMS分析法により求めた。

【0030】また、ガス排出口7にポートを設けて、排ガスをQ-Mass装置内に真空引きを行って、HFガスのピークを検知する方法により、フッ素量を測定したが、何ら検知できなかった。更にHF検知管を用いて測定しても何ら反応がなかった。しかも、和光純薬工業株式会社製のポナールキットFを用いて、反応炉の構成部材のフッ素量を測定したところ、0.5ppmであった。

【0031】〔例2〕本例においては、〔例1〕と同様なガスエッチングとフッ素除去を行うに当たって、反応炉内部にヘリウムガスを導入して、そのプラズマを発生させることをしないで、その他はすべて同じ工程を取った。

【0032】このフッ素除去が行われたグロー放電分解装置を用いて、先の成膜条件と同じにしてa-Si感光体ドラムを再度作製し、そのa-Si感光体ドラムの膜のフッ素量を測定したところ、2ppm以下であった。

【0033】また、Q-Mass装置によるフッ素量は、そのピークが0.20であり、更にHF検知管を用いて測定したところ、0.1ppmであった。しかも、ポナールキットFを用いて、反応炉の構成部材のフッ素量を測定したところ、5ppmであった。

【0034】〔例3〕本実施例中のフッ素除去に際して、ヒーター3を昇温させることなく、他はすべて同じ

条件によりa-Si感光体ドラムを作製し、そして、このa-Si感光体ドラムの膜のフッ素量を測定したところ、その膜方向にわたって周期的に変化しており、その最大値で350ppm、その最小値で180ppmであった。このような周期的な変動は、ヒーター3のオン・オフと対応して変化しており、この実験結果からヒーター3に表面に吸着したフッ素が、成膜時のヒーター3の昇温により放出され、膜中に取り込まれていると考えられる。

【0035】また、本発明者は本実施例において、フッ素系エッチングガスにCF₄、SF₆、NF₃、F₂等を用いてガスエッチング洗浄を行っても同様な結果が得られた。

【0036】更に上記実施例においては、N₂ガスを導入してフッ素除去を行ったが、それ以外にArなどの不活性ガス又は空気又は水素ガスを用いても同様な結果が得られた。

【0037】

【発明の効果】以上の通り、本発明のグロー放電成膜用反応炉内部の残留ハロゲン除去方法によれば、a-Si系膜が形成された成膜基体を反応炉内部より取り出し、その後に反応炉内部にハロゲン元素を含むエッチング用ガスを導入してクリーニングを行い、次いでヒーターが加熱状態の反応炉内部に空気又は不活性ガス又は水素ガスを通させ、然る後にヒーターが加熱状態の反応炉内部にヘリウムガスを導入するとともに、反応炉内部にヘリウムガスによるプラズマを発生させて残留ハロゲンを除去する。これにより、そのヒーターに付着したハロゲンを除去し、次の成膜では、そのヒーターの昇温によるハロゲンの放出をなくし、その結果、ハロゲン元素を含まない高品質のa-Si膜を形成できた。

【図面の簡単な説明】

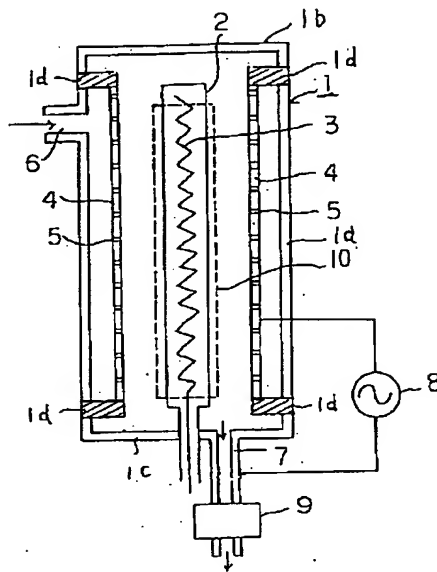
【図 1】 実施例におけるグロー放電分解装置の概略図である。

【符号の説明】

1 金属製反応炉
1 a 円筒体

1 b 蓋体
1 d リング
3 基板加熱用ヒーター
4 グロー放電用電極板
8 高周波電源

【図 1】



(11)特許出願公開番号

(43)公開日 平成5年(1993)11月26日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全 5 頁)

(74)代理人 弁理士 井桁 貞一

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 チャンバ内の所定位置にセッティングされている回路基板を加熱しながら導入した原料ガスをプラズマ化して該基板面に気相成長膜を成膜させる気相成長装置のクリーニング方法であって、

チャンバ (31) に導入されたハロゲン系エッチングガスをプラズマ化してその内部をクリーニングした後、活性化された水素ガスを該チャンバ (31) に導入してチャンバ内壁 (31c) に吸着した上記ハロゲン系エッチングガスを除去することを特徴とした気相成長装置のクリーニング方法。

【請求項 2】 請求項 1 記載の水素ガス活性化手段を該水素ガスの加熱による励起で行なうことを特徴とした気相成長装置のクリーニング方法。

【請求項 3】 請求項 1 記載の水素ガス活性化手段を該水素ガスのマイクロ波電力による励起で行なうことを特徴とした気相成長装置のクリーニング方法。

【請求項 4】 チャンバ内の所定位置にセッティングされている回路基板を加熱しながら導入した原料ガスをプラズマ化して該基板面に気相成長膜を成膜させる気相成長装置であって、

チャンバ (31) が、その内部をクリーニングするためのハロゲン系エッチングガスを導入し得る手段 (14a) と活性化された水素ガスを導入し得る手段とを併設して構成されていることを特徴とした気相成長装置。

【請求項 5】 請求項 4 記載の水素ガス活性化手段が、該水素ガスを加熱するヒータ (32) で構成されていることを特徴とした気相成長装置。

【請求項 6】 請求項 4 記載の水素ガス活性化手段が、該水素ガスのマイクロ波電力 (43) による励起で構成されていることを特徴とした気相成長装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は半導体ウェーハ等回路基板の表面に回路形成用皮膜を成膜する気相成長装置のクリーニング方法と気相成長装置の構成に係り、特に効率よく且つ効果的に気相成長装置をクリーニングすることで生産性の向上を図った気相成長装置のクリーニング方法と気相成長装置に関する。

【0002】 チャンバ内の所定位置にセッティングされている回路基板を加熱しながら導入された原料ガスをプラズマ化して該基板表面に薄膜を形成する気相成長装置では、成膜作業後の該チャンバ内部を如何に効率よく且つ効果的にクリーニングするかが大きな課題となっている。

【0003】

【従来の技術】 図 3 は一般的な気相成長装置を成膜およびクリーニング方法と共に説明する概念図であり、図 4 は液晶基板用気相成長装置を成膜およびクリーニング方法と共に説明する概念図である。

【0004】 回路基板がシリコンを基材とした半導体ウェーハの如き回路基板である場合を例とした側断面図示の図 3 で、回路基板 1 は 2 個の吸排気パイプ 11a-1, 11a-2 からの吸排気で大気圧から 1×10^{-3} Torr 程度の真空状態まで減圧し得るチャンバ 11 の底面に配設されたヒータ 12 の上面に載置されている。

【0005】 そして、該チャンバ 11 の天井壁には高周波電源 13 に繋がった状態で気密を保って貫通する原料ガスパイプ 14 が装着されているが、該パイプ 14 のチャンバ内側の最下端部には複数のガス噴出孔 15a を持つノズル 15 がその噴出孔 15a が上記回路基板 1 と対向するように配設されていると共に、該パイプ 14 のチャンバ外側の端部は切り換えバルブ 14a を介して原料ガス導入パイプ 14b-1 とクリーニングガス導入パイプ 14b-2 とに接続されている。

【0006】 また、該チャンバ 11 の周壁の一箇所には上記回路基板 1 を例えばロボット等で該チャンバ 11 に入れするための開閉扉 11b が設けられている。そこで回路基板 1 を上記ヒータ 12 に載置して開閉扉 11b を閉じた後、排気パイプ 11a-1 からの排気で該チャンバ 11 内部を 1×10^{-3} Torr 程度まで減圧すると共に回路基板 1 を 300℃ 程度に加熱し、更に上記切り換えバルブ 14a で連通させた原料ガス導入パイプ 14b-1 から例えばシラン (SiH₄) と水素 (H₂) の混合ガスの如き原料ガスを注入し、圧力を凡そ 1.0 Torr に保った状態で高周波電力を印加すると、ノズル 15 と回路基板 1 との間でプラズマ化された原料ガス分子によって該回路基板 1 の表面に非晶質シリコンの層を気相成長させることができる。

【0007】 その後排気パイプ 11a-1 を閉じると共に吸気パイプ 11a-2 を開放して該チャンバ 11 内を大気圧に戻した後、開閉扉 11b の開閉でヒータ 12 上の回路基板 1 を未処理基板と交換し更に吸気パイプ 11a-2 を閉じた後の排気パイプ 11a-1 からの排気で該チャンバ 11 内部を上記真空度まで減圧し、以後上記同様のプロセスを踏むことで複数の回路基板 11 上に気相成長膜を成膜することができる。

【0008】 この場合、ノズル 15 から噴出してプラズマ化された原料ガス分子は所要の回路基板 1 ばかりでなく例えばその周囲のチャンバ内壁面 11c 等の不要域にも到達するので該域にも薄膜が形成されるが、その余分領域における薄膜の厚さが所定厚さを越えると剥離や脱落が生じ易くなって回路基板上にゴミとなって付着することがある。

【0009】 このことは、例えば上記所定厚さが 5 μm 程度である場合では回路基板に形成する膜の厚さを 0.5 μm とすると上述した気相成長作業をほぼ 10 回連続して繰り返した後に該チャンバ 11 をクリーニングしなければならないことを意味する。

【0010】 そこで、例えば 10 回目の回路基板 1 への気相成長作業が終了して該基板 1 をチャンバ 11 から取り出

した時点で開閉扉11b を閉じると共に排気パイプ 11a-1 で該チャンバ11内を上記真空度すなわち 1×10^{-3} Torr 程度まで減圧し切り換えバルブ14a で原料ガスパイプ14 に連通する原料ガス導入パイプ 14b-1をクリーニングガス導入パイプ 14b-2に切り換えた後、上記気相成長膜がエッチングし得る例えば NF_3 (三弗化窒素) や CF_4 (フロン14) の如きハロゲン系エッチングガスを注入してプラズマ化させて該チャンバ内部をクリーニングするようにしている。

【0011】かかるクリーニング方法では、チャンバ11 に設ける開閉扉11b を必要最小限まで小さくすると共にヒータ12をダウンさせる必要がないため効率のよい気相成長作業が行なえるメリットがあるが、チャンバ内壁面に吸着されるハロゲン系エッチングガス分子を除去できないデメリットがある。

【0012】一方例えばガラス基板上に薄膜トランジスタ (以下TFT"Thin-Film-Transistor"とする) を形成して構成する液晶基板では、チャンバ内壁面に吸着されるハロゲン系エッチングガス分子がTFTとしての特性に大きく影響するためクリーニング用としてハロゲン系エッチングガスを使用することができない。

【0013】この場合の気相成長装置を図3同様の側断面で示す図4では図3と同じ対象部材には同一の記号を付して表わしている。すなわちガラスを基材とする回路基板2は、2個の吸排気パイプ 11a-1, 11a-2が設けられているチャンバ本体21-1と図3で説明した原料ガスパイプ14が貫通して装着されているチャンバ蓋部21-2とで構成され且つ該吸排気パイプ 11a-1, 11a-2からの吸排気で大気圧から 1×10^{-3} Torr 程度の真空度まで減圧し得るチャンバ21の底面に配設されたヒータ12の上面に載置されている。

【0014】そして、該チャンバ蓋部21-2に装着されている上記原料ガスパイプ14のチャンバ内側の最下端部には前述したノズル15が配設されていると共に、チャンバ外側の端部は原料ガス導入パイプ 14b-1に接続されている。

【0015】また、該チャンバ本体21-1底面の内壁面に沿う位置には該本体21-1に上記チャンバ蓋部21-2を装着したときのノズル15をその周囲で少なくともカバーし得る高さを持つ筒形の防着板21a が該本体21-1に対して着脱自在に装着されていると共に、周壁の一箇所には図3同様の開閉扉21b が設けられている。

【0016】そこで上記防着板21a が装着されているチャンバ本体21-1に蓋部21-2を組み合わせでチャンバ21を構成した後、図3で説明した方法で該チャンバ21内部を 1×10^{-3} Torr 程度まで減圧すると共に回路基板2を 300°C 程度に加熱し更に原料ガスパイプ14から原料ガスを注入しながら上述した所定の圧力下で高周波電力を印加することで、該基板2の表面に所要の薄膜層を成長させることができる。

【0017】そして気相成長作業が終了した回路基板2は図3同様に未処理基板と交換し得るので、複数の回路基板2への気相成長作業を継続して行なうことができる。なおノズル15から噴出してプラズマ化された原料ガス分子は、所要の回路基板2ばかりでなくその周囲を覆うように該チャンバ21に装着されている防着板21aの内壁面にも到達して該面に薄膜が形成される。

【0018】そこで図3の場合と同様に、例えば10回目の回路基板2への気相成長作業が終了した時点で、排気パイプ 11a-1を閉じると共に吸気パイプ 11a-2を開いて該チャンバ21内を大気圧に開放し蓋部21-2を取り外すことで防着板21a が該本体21-1から取り出せるので、該防着板21a を交換することでチャンバ21内を容易にクリーニングすることができる。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】しかし、図3で説明した気相成長装置のクリーニング方法やそれを行なう気相成長装置の構成では、クリーニング時にチャンバ内壁面に吸着するハロゲン系エッチングガス分子を除去することができないため形成する回路によっては適用させることができず適用範囲に制約が生ずるという問題があり、また図4で説明した気相成長装置のクリーニング方法やそれを行なう気相成長装置の構成ではクリーニングの都度チャンバを完全に開放してヒータをダウンさせると共に防着板を交換しなければならずヒータの降温、防着板の交換、昇温等のシリーズ作業が必要になるため大幅なダウンタイムが必要になって生産性の向上を期待することができないという問題があった。

【0020】

【課題を解決するための手段】上記課題は、チャンバ内の所定位置にセッティングされている回路基板を加熱しながら導入した原料ガスをプラズマ化して該基板面に気相成長膜を成膜させる気相成長装置のクリーニング方法であって、チャンバに導入されたハロゲン系エッチングガスをプラズマ化してその内部をクリーニングした後、活性化された水素ガスを該チャンバに導入してチャンバ内壁に吸着した上記ハロゲン系エッチングガスを除去する気相成長装置のクリーニング方法によって解決される。

【0021】また、チャンバ内の所定位置にセッティングされている回路基板を加熱しながら導入した原料ガスをプラズマ化して該基板面に気相成長膜を成膜させる気相成長装置であって、チャンバが、その内部をクリーニングするためのハロゲン系エッチングガスを導入し得る手段と活性化された水素ガスを導入し得る手段とを併設して構成されている気相成長装置によって解決される。

【0022】

【作用】弗素、塩素の如く周期律表7A族に属するハロゲンガスは活性化された水素によって還元され易い性質を持っている。

【0023】一方、チャンバ内壁に吸着する原料ガス分子を除去するには上述した如く NF_3 や CF_4 の如きハロゲン系エッチングガスを注入する方法がある。そこで本発明ではチャンバをクリーニングするのに、ハロゲン系エッチングガスを注入して余分領域に堆積した薄膜を除去した後続けて該チャンバ内に活性化された水素ガスを注入することで該チャンバ内壁に吸着されているエッチングガス分子を気化せしめて確実且つ完全に除去するようにしている。

【0024】従って、チャンバ自体を完全に開放して防着板を着脱することなくまた回路等による制約を受けることなくチャンバとしてのクリーニングを確実且つ完全に行なうことができ、生産性の向上を期待することができる。

【0025】

【実施例】図1は本発明になる気相成長装置を成膜およびクリーニング方法と共に説明する図であり、図2は他の構成になる気相成長装置を成膜およびクリーニング方法と共に説明する図である。

【0026】なお図では、いずれも図3と同様の構成になる装置の場合を例としているので図3と同じ対象部材には同一の記号を付して表わしている。図3同様の側断面で示す図1で、半導体ウェーハの如くシリコンを基材とする回路基板または液晶板の如くガラスを基材とする回路基板3は2個の吸排気パイプ11a-1, 11a-2で図3同様に大気圧から 1×10^{-3} Torr 程度の真空度まで減圧し得るチャンバ31の底面に配設されたヒータ12上に載置されている。

【0027】そして、該チャンバ31の天井壁には図3で説明した高周波電源13に繋がった状態で気密を保って貫通する原料ガスパイプ14が装着されている。なお該パイプ14のチャンバ内側の最下端部にはノズル15が配設されまた他端部には切り換えバルブ14aを介して原料ガス導入パイプ14b-1とクリーニングガス導入パイプ14b-2が接続されていることは図3と同様である。

【0028】また、該チャンバ31の周壁の一箇所にはバルブ31aを介してヒータ32で覆われた水素導入パイプ31bが接続されていると共に、該水素導入パイプ31b形成面と異なる側壁面には図3で説明した開閉扉11bが設けられている。

【0029】そしてバルブ31aを開放したときに該パイプ31bからチャンバ31に注入される水素は、上記ヒータ32によって所定温度に加熱されるようになっている。そこで回路基板3を上記ヒータ12に載置して開閉扉11bとバルブ31aを閉じた後、排気パイプ11a-1からの排気で該チャンバ31内部を 1×10^{-3} Torr 程度まで減圧すると共に回路基板1を上述した 300°C 程度に加熱し、更に上記切り換えバルブ14aで連通させた原料ガス導入パイプ14b-1から所要の原料ガスを注入すると、図3同様に高周波電源13に繋がる原料ガスパイプ14すなわちノズル15

と回路基板3との間でプラズマ化された原料ガス分子によって回路基板3上に所要の薄膜を成長させることができる。

【0030】以後図3で説明した方法を繰り返すことで複数の回路基板3への気相成長作業を行なうことができる。次いで、回路基板3周囲のチャンバ内壁面31c等に堆積されている余分の薄膜層の厚さが前述した所定厚さに到達した時点で図3で説明したように NF_3 や CF_4 等のハロゲン系エッチングガスをクリーニングガス導入パイプ14b-2から注入して該余分領域に堆積した薄膜を除去した後、該チャンバ31内の真空度を維持したまま加熱された活性化水素を水素導入パイプ31bから注入するとチャンバ内壁面に到達した該水素が吸着したエッチングガス分子と反応して気化し易いハロゲン化水素になるので容易に除去することができる。

【0031】なお、例えば該チャンバ31内の真空度を20 Torr 程度に維持した状態で約 900°C に加熱された活性化水素を $1000\text{cc}/\text{min}$ 程度の割合で注入したときに、該チャンバ内壁面に吸着しているエッチングガス分子がほぼ完全且つ確実に除去されることを実験的に確認している。

【0032】図2は他の水素活性化手段をチャンバに装着して気相成長装置を構成した場合を例示したものである。すなわち図3同様の側断面で示す図2で、回路基板3は2個の吸排気パイプ11a-1, 11a-2を具えたチャンバ41内のヒータ12上に載置されている。

【0033】そして該チャンバ41の天井壁には、図1で説明した原料ガスパイプ14が装着されていると共に、周壁で図1の水素導入パイプ31b形成位置と同じ位置にはバルブ41aを介して水素流路としての石英管42が接続されており、該石英管42中を流れる水素がそれを取り巻くマイクロ波導波管43によって放電させられるように構成されている。なお図の44は該導波管43に繋がるマイクロ波電源である。

【0034】従って、上記石英管42内を流れる水素は該電源44から電磁波として送られるマイクロ波電力によって活性化されることになる。そこで、図1で説明したように連続して複数の回路基板3に所要のエピタキシャル層を成長させた後 NF_3 や CF_4 等のハロゲン系エッチングガスでチャンバ41内の余分な領域に堆積した薄膜を除去し、更に上記のバルブ41aを開放して活性化水素をチャンバ41に送り込むことでチャンバ内壁面に吸着したエッチングガスを除去することができる。

【0035】なお、例えば該チャンバ41内の圧力を3 mTorr 程度に維持した状態で2.0KWのマイクロ波電力でマイクロ波を発振させながら $100\text{cc}/\text{min}$ 程度で水素ガスを導入すると、該チャンバ41内に残留するエッチングガス分子をほぼ完全且つ確実に除去し得ることを実験的に確認している。

【0036】従って図1および図2で説明した気相成長

装置のクリーニング方法や気相成長装置では、図4で説明した原料ガス吸着板21aを使用することなくまた形成する回路に制約されることなくチャンバ内部をクリーニングすることができるので、適用範囲の拡大と装置としてのダウンタイムの大幅削減が実現できて生産性の向上を期待することができる。

【 0 0 3 7 】

【発明の効果】上述の如く本発明により、効率よく且つ効果的に気相成長装置をクリーニングすることで生産性の向上を図った気相成長装置のクリーニング方法と気相成長装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明になる気相成長装置を成膜およびクリーニング方法と共に説明する図。

【図 2】 他の構成になる気相成長装置を成膜およびクリーニング方法と共に説明する図。

【図3】 一般的な気相成長装置を成膜およびクリーニング方法と共に説明する概念図。

【図４】 液晶基板用気相成長装置を成膜およびクリーニング方法と共に説明する概念図。

【符号の説明】

3 回路基板

11a-1, 11a-2 吸排気パイプ

12 ヒーダ

14 原料ガスパイプ

ブ

14b-1 原料ガス導入パイプ
グガス導入パイプ

15 ノズル

31, 41 チャンバ

31b 水素導入パイプ

32 ヒータ

42 石英管

波管

44 マイクロ波電源

11b 開閉扉

13 高周波電源

14a 切り換えバル

14b-2 クリーニン

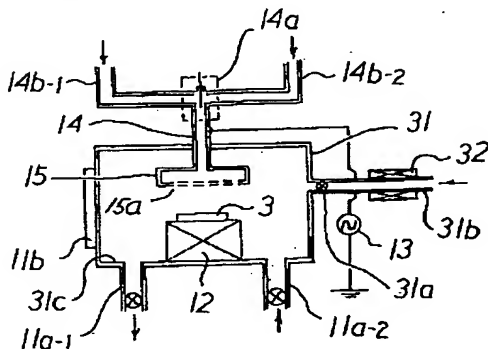
15a ガス噴出孔

31a, 41a バルブ

43 マイクロ波導

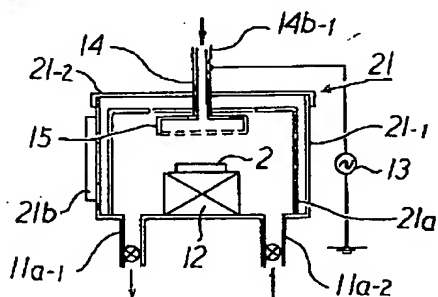
【図 1】

本発明になる気相成長装置を成膜およびクリーニング方法と共に説明する図



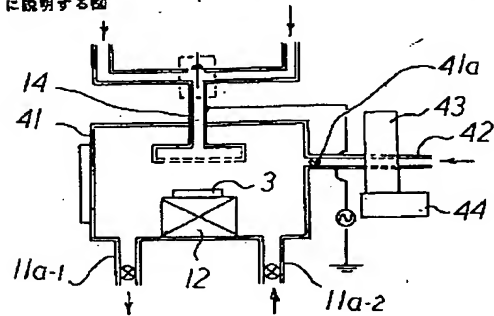
【図 4】

液晶基板用気相成長装置を成膜およびクリーニング方法と共に説明する概念図



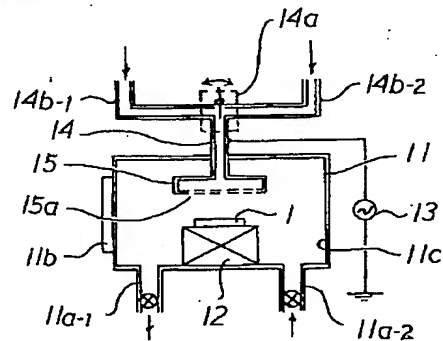
【図 2】

他の構成になる気相成長装置を成膜およびクリーニング方法と共に説明する図



【図 3】

一般的な気相成長装置を成膜およびクリーニング方法と共に説明する概念図



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-302172

(43)公開日 平成5年(1993)11月16日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 16/50		7325-4K		
H 0 1 L 21/205				
21/302	N 8518-4M			

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-107819

(22)出願日 平成4年(1992)4月27日

(71)出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

(72)発明者 伊藤 浩

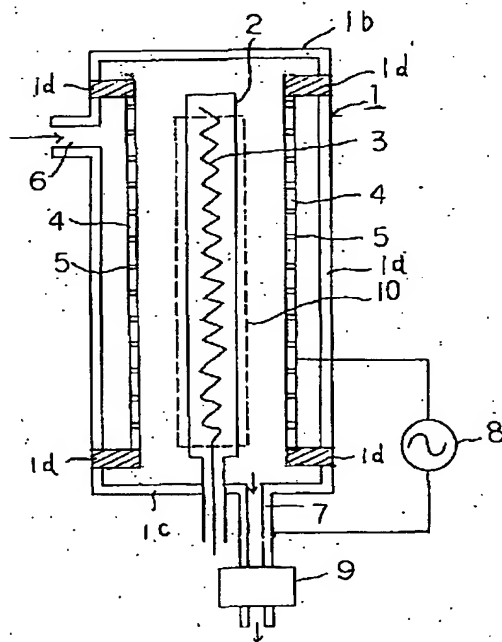
滋賀県八日市市蛇溝町長谷野1166番地の6
京セラ株式会社滋賀八日市工場内

(54)【発明の名称】 グロー放電成膜用反応炉内部の残留ハロゲン除去方法

(57)【要約】

【目的】ハロゲン元素を含まない高品質のアモルファスシリコン膜を形成する。

【構成】被成膜用基体と該基体を所定の温度に設定するためのヒーターが設けられた反応炉内部にアモルファスシリコン系成膜用ガスを導入するとともに、該反応炉内部にグロー放電を発生させて、上記基体にアモルファスシリコン系膜を形成し、その後、該成膜基体を反応炉内部より取り出し、然る後に該反応炉内部にハロゲン元素を含むエッチング用ガスを導入してクリーニングを行い、次いで上記ヒーターが加熱状態の反応炉内部に空気又は不活性ガス又は水素ガスを通過させて残留ハロゲンを除去することを特徴とするグロー放電成膜用反応炉内部の残留ハロゲン除去方法。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】被成膜用基体と該基体を所定の温度に設定するためのヒーターが設けられた反応炉内部にアモルファスシリコン系成膜用ガスを導入するとともに、該反応炉内部にグロー放電を発生させて、上記基体にアモルファスシリコン系膜を形成し、該成膜基体を反応炉内部より取り出した後の該反応炉内部にハロゲン元素を含むエッチング用ガスを導入してクリーニングを行い、次いで上記ヒーターが加熱状態の反応炉内部に空気又は不活性ガス又は水素ガスを通過させて残留ハロゲンを除去することを特徴とするグロー放電成膜用反応炉内部の残留ハロゲン除去方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】本発明は成膜用又はエッチング用の反応炉内部に残留したハロゲンを除去して成膜特性の信頼性を高め且つ反応炉内部の腐食を防いで反応炉の長寿命化を達成することのできたグロー放電成膜用反応炉内部の残留ハロゲン除去方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】アモルファスシリコン膜をグロー放電分解法により形成した場合には、その成膜用原料であるシランガスの分解に伴って放電用電極板やその他の反応炉内部が粉体等により汚染される。このような粉体は同じグロー放電分解装置を用いて次のアモルファスシリコン（以下、 $a-Si$ と略す）膜を形成しようとする成膜中に取り込まれて成膜欠陥を引き起こし、その欠陥部で特性劣化が生じる。

【0003】かかる問題点を解決するために、 $a-Si$ 膜を形成したグロー放電分解装置の反応炉内部へ、例えば CF_4 ガス、 SF_6 ガス、 ClF_3 ガス及び NF_3 ガス等のフッ素系エッチングガスを導入し、必要に応じてプラズマを発生させ、これに伴うエッチングにより上記粉体をガス化して除去している。

【0004】しかしながら、このようなフッ素系エッチングガスなどをを用いた場合には上記のようなガスエッチング洗浄を行うことができるが、その反面、そのフッ素が反応炉内部に残留するという問題点がある。

【0005】かかる問題点を解決するために、そのガスエッチング洗浄の後に、分子状態の水素を流してフッ素を除去するというフッ素除去方法が提案されている（特開平 1-152274 号参照）。

【0006】また、分子状態のシラン、ホスフィン、アルシン、ジボラン、アンモニア及び低級パラフィン炭化水素の少なくとも一種である水素含有化合物ガスを流してフッ素を除去するというフッ素除去方法も提案されている（特開平 2-190472 号参照）。

【0007】

【発明が解決しようとする問題点】しかしながら、上記提案のガスエッチング洗浄及びフッ素除去方法によって

も未だ満足し得る程度にフッ素が除去されないということが種々の実験により判明した。

【0008】そこで、本発明者は上記事情に鑑みて繰り返し実験を行ったところ、成膜用基板を加熱するヒーターに着目し、フッ素除去に際して、このヒーターを加熱状態にすれば、そこからフッ素が放出してフッ素が一層除去できることを知見した。

【0009】本発明は上記知見により完成されたものであり、その目的は、ヒーターに付着したハロゲンも除去し、これにより、成膜特性の信頼性を一段と高め、更に反応炉内部の腐食を防いで反応炉の長寿命化を達成することのできたグロー放電成膜用反応炉内部の残留ハロゲン除去方法を提供するものである。

【0010】

【問題点を解決するための手段】本発明のグロー放電成膜用反応炉内部の残留ハロゲン除去方法は、被成膜用基体とその基体を所定の温度に設定するためのヒーターが設けられた反応炉内部に $a-Si$ 系成膜用ガスを導入するとともに、反応炉内部にグロー放電を発生させて、上記基体に $a-Si$ 系膜を形成し、その後、その成膜基体を反応炉内部より取り出し、然る後に反応炉内部にハロゲン元素を含むエッチング用ガスを導入してクリーニングを行い、次いで上記ヒーターが加熱状態の反応炉内部に空気又は不活性ガス又は水素ガスを通過させて残留ハロゲンを除去することを特徴とする。

【0011】

【作用】上記構成のグロー放電成膜用反応炉内部の残留ハロゲン除去方法によれば、 $a-Si$ 膜を形成したグロー放電分解装置の反応炉内部には、その成膜用基板の加熱用ヒーターが設けられているが、そのヒーターにより加熱せずに上記ガスエッチング洗浄を行っており、これにより、そのガスによりヒーター表面が腐食せず、そのヒーターの寿命を著しく高めることができる。しかしながら、その後のフッ素除去でも、そのヒーターを取り付けたまま行うが、既に提案されたフッ素除去方法によりフッ素除去を行っても、このヒーターにも依然として幾分かフッ素が残留していることが判明した。このような残留フッ素の存在は、特に $a-Si$ 膜の成膜時にヒーターを約 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ にまで高めるので、そのヒーターの高エネルギー状態下でフッ素が放出するということにより判った。

【0012】そこで、本発明では、上記知見に基づき反応炉内部にハロゲン元素を含むエッチング用ガスを導入してクリーニングを行った後の残留ハロゲンの除去において、このヒーターを加熱状態にして、そのヒーターに付着したハロゲンを除去し、これにより、次の成膜では、そのヒーターの昇温によるハロゲンの放出をなくし、その結果、ハロゲン元素を含まない高品質の $a-Si$ 膜を形成する。

【0013】本発明者は、上記ヒーター温度を 100°C

以上、好適には150℃以上、最適にはa-Si膜の成膜時の温度（通常200～400℃）に設定すると概ねフッ素が放出されることを実験により確認した。

【0014】

【実施例】以下、本発明をa-Si感光体ドラムを作製するグロー放電分解装置を例にとって詳細に説明する。

【0015】〔グロー放電分解装置〕図1はグロー放電分解装置であり、図中、1は円筒形状の金属製反応炉、2は感光体ドラム装着用の円筒形状の導電性基板支持体、3は基板加熱用ヒーター、4はa-Siの成膜に用いられる円筒形状のグロー放電用電極板であり、この電極板4にはガス噴出口5が形成されており、そして、6は反応炉内部へガスを導入するためのガス導入口、7はグロー放電に晒されたガスの残余ガスを排気するためのガス排出口であり、8は基板支持体2とグロー放電用電極板4の間でグロー放電を発生させる高周波電源、9は排気用ポンプである。また、この反応炉1は円筒体1aと、蓋体1bと、底体1cとからなり、そして、円筒体

1aと蓋体1bとの間、並びに円筒体1aと底体1cとの間にはそれぞれ絶縁性のリング1dを設けており、これによって高周波電源8の一方の端子は円筒体1aを介してグロー放電用電極板4と導通しており、他方の端子は底体1cを介して基板支持体2と導通している。

【0016】このグロー放電分解装置を用いてa-Si感光体ドラムを作製する場合には、a-Si成膜用のドラム状基板10を基板支持体2に装着し、a-Si生成用ガスをガス導入口6より反応炉内部へ導入し、このガスをガス噴出口5を介して基板面へ噴出し、更にヒーター3によって基板を所要の温度に設定するとともに基板支持体2と電極板4の間でグロー放電を発生させ、これにより、基板10の周面にa-Si膜が成膜できる。

【0017】本実施例の成膜条件は表1に示す通りである。

【0018】

【表1】

a-Si生成用ガス	SiH ₄ 流量200SCCM
	He 流量200SCCM
高周波電力	200W
ガス圧力	0.6 Torr
基板温度	250℃
成膜時間	5時間
膜の厚み	30μm

【0019】〔例1〕上記のようにa-Si感光体ドラムを制作した場合、電極板4や反応炉内部には汚染物質が付着していた。

【0020】そこで、基板10と概ね同形状のアルミニウム金属からなる導電性ダミー基板を基板支持体2に装着し、次いでClF₃ガスをガス導入口6より反応炉内部へ導入し、ガス噴出口5を介してダミー基板へ向けて

噴出し、そのガスを反応炉内部に充填させ、これによってガスエッチングが行われて前記汚染物質がガス化する。このガスエッチングの条件は表2に示す通りである。

【0021】

【表2】

エッチングガス	ClF ₃ 流量1000SCCM
ガス圧力	10 Torr
温度	常温（ヒーター非加熱）
エッチング時間	2.0時間

【0022】次に上記ヒーター3を表3に示すように70～270℃に設定して各種実験1～6を行った。この各実験では、ヒーター3の温度を変える以外は、すべて同じようにフッ素除去を行った。

【0023】

【表3】

実験番号	ヒーター温度℃	フッ素量ppm
1	70	130
2	100	23
3	150	20
4	200	12
5	230	8
6	270	2

【0024】本実施例のフッ素除去方法によれば、導電性ダミー基板が基板支持体2に装着された状態で、先ず第1の工程として、N₂ガスをガス導入口6より反応炉内部へ導入し、ガス噴出口5を介してダミー基板へ向けて噴出し、そのガスを反応炉内部に充填させ、そして、ガス排出口7より排出する。このN₂ガスの流入条件は、流量500sccm、圧力1.0Torr、20分間である。

【0025】次に第2の工程として、この反応炉内部を到達真空度まで真空引きを行い、その後、N₂ガスを500Torrまでになるように反応炉内部を充填させる。

【0026】そして、この第2の工程を3回繰り返す。

【0027】然る後に第3の工程として、第1の工程と同様にN₂ガスを反応炉内部へ導入する。このN₂ガスの流入条件は、流量500sccm、圧力1.0Torr、30分間である。

【0028】次に、上記のようにガスエッチングとフッ素除去が行われたグロー放電分解装置を用いて、先の成膜条件と同じにしてa-Si感光体ドラムを再度作製した。そして、各実験により得られたa-Si感光体ドラムのそれぞれの膜のフッ素量を測定したところ、表3に示すような結果が得られた。尚、このフッ素量は2次イオン質量分析計を用いたSIMS分析法により求めた。

【0029】かくして上記実験より明らかなように、ヒーター温度を上げるに伴ってフッ素量が減少していることが判る。特に100℃以上に温度設定した場合には、そのフッ素量は顕著に減少していることが判る。

【0030】これに対して、本実施例中のフッ素除去に際して、ヒーター3を昇温させることなく、他はすべて同じ条件によりa-Si感光体ドラムを作製し、そして、このa-Si感光体ドラムの膜のフッ素量を測定したところ、その膜方向にわたって周期的に変化しており、その最大値で350ppm、その最小値で180ppmであった。このような周期的な変動は、ヒーター3のオン・オフと対応して変化しており、この実験結果からヒーター3に表面に吸着したフッ素が、成膜時のヒーター3の昇温により放出され、膜中に取り込まれていると考える。

【0031】また、本発明者は本実施例において、フッ素系エッチングガスにCF₄、SF₆、NF₃、F₂等を用いてガスエッチング洗浄を行っても同様な結果が得られた。

【0032】更に上記実施例においては、N₂ガスを導入してフッ素除去を行ったが、それ以外にArなどの不活性ガス又は空気又は水素ガスを用いても同様な結果が得られた。

【0033】

【発明の効果】以上の通り、本発明のグロー放電成膜用反応炉内部の残留ハロゲン除去方法によれば、a-Si

系膜が形成された成膜基体を反応炉内部より取り出し、その後反応炉内部にハロゲン元素を含むエッチング用ガスを導入してクリーニングを行い、次いで成膜用ヒーターが加熱状態の反応炉内部に空気又は不活性ガス又は水素ガスを通過させて残留ハロゲンを除去することにより、そのヒーターに付着したハロゲンを除去し、これにより、次回の成膜では、そのヒーターの昇温によるハロゲンの放出をなくし、その結果、ハロゲン元素を含まない高品質の a - S i 膜を形成できた。

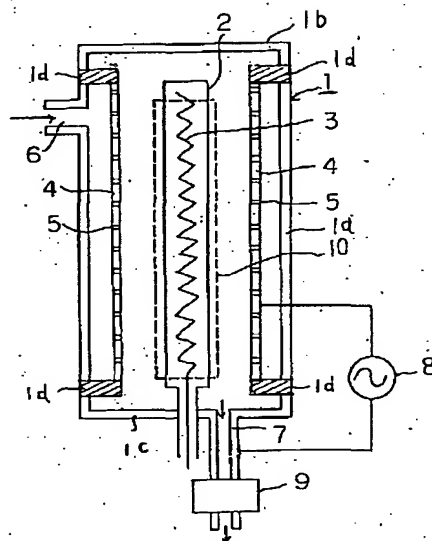
【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例におけるグロー放電分解装置の概略図である。

【符号の説明】

- | | |
|-----|-----------|
| 1 | 金属製反応炉 |
| 1 a | 円筒体 |
| 1 b | 蓋体 |
| 1 d | リング |
| 3 | 基板加熱用ヒーター |
| 4 | グロー放電用電極板 |
| 8 | 高周波電源 |

【図 1】



⑫ 公開特許公報(A)

平1-152274

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)6月14日

C 23 C 16/44
B 01 J 19/00
H 01 L 21/205
21/302

7217-4K
H-6639-4G
7739-5F
N-8223-5F

審査請求 有 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 膜形成操作系におけるフッ化塩素クリーニング後の汚染除去方法

⑯ 特 願 昭62-312509

⑰ 出 願 昭62(1987)12月9日

⑱ 発 明 者 渡 辺 聡 大阪府河内長野市緑ヶ丘南町7-12
⑱ 発 明 者 野 上 千 俊 奈良県生駒郡平群町初香台5-1
⑱ 発 明 者 堀 口 誠 大阪府和泉市伏屋町115-8-1-817
⑱ 発 明 者 川 端 博 大阪府高槻市城南町1丁目8-24号
⑲ 出 願 人 岩谷産業株式会社 大阪府大阪市東区本町4丁目1番地
⑳ 代 理 人 弁理士 北谷 寿一

明 細 書

1. 発明の名称

膜形成操作系におけるフッ化塩素クリーニング
後の汚染除去方法

2. 特許請求の範囲

1. 少なくとも一部が金属類物質又はその化合物から成る部材を製造した処理操作系内にフッ素系クリーニングガスを導入して、その処理操作系内の金属類物質又はその化合物の一部をクリーニング処理した後に、当該クリーニングガスから生じて処理操作系に残留する汚染物質を除去する、膜形成操作系におけるクリーニング後の汚染除去方法において、

上記フッ素系クリーニングガスがC₂F₆、C₂F₄、C₂F₂のうちの少なくとも一種を含有するガスであって、クリーニング後の処理操作系に全体が分子状態にある水素を流して、汚染物質を水素分子で除去することを特徴とする膜形成操作系におけるフッ化塩素クリーニング後の汚染除去方法

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、例えば、半導体、太陽電池、感光体ドラム等の製造で使用される薄膜形成用のCVD炉、PVD炉などの稼働に際して、基板などの目的物以外の炉内壁や治具類などに付着したアモルファスSi、BNなどをNF₃、CF₄などのフッ素系クリーニングガスでクリーニングした後に、今度は炉内に残留して、次回に形成される薄膜を汚染するフッ素系物質などを除去する方法に関し、迅速且つ強力に汚染物質を除去できるうえ、安価に実施できるものを提供する。

<従来技術>

上記膜形成操作系において汚染成分を除去する公知技術としては、昭和62年10月に開催された第48回応用物理学会の予稿集第277頁、19a-C-4に開示された方法がある。

即ち、GD法により基板上にアモルファスSi薄膜を形成した場合、基板以外の反応室内壁にも当該アモルファスSi膜が付着するので、

NF、ガスでプラズマクリーニングしてこの内装付着Siを排除しているが、NF、ガスのプラズマ化で生じるN-F活性物質、フッ素イオン或いはフッ素ラジカルなどのフッ素系物質が今度は反応室の内壁に残留する結果、次回に形成されるアモルファスSi膜に上記フッ素系物質が付着してこれを汚染してしまう。

そこで、このSi膜へのフッ素汚染を防止するため、NF、クリーニング後に反応室に活性な水素のプラズマガスを導入して、フッ素系物質を除去している。

<発明が解決しようとする問題点>

しかしながら、上記公知技術では、水素のプラズマガスを用いるために、NF、ガスによるプラズマクリーニングに引き続いて、水素ガスのプラズマ化のための高周波電力を必要とすることになり、ランニングコストが高くなる。

また、上記予稿集の図1によれば、略1時間NF、ガスによるプラズマクリーニングをした直後の反応室(即ち、フッ素汚染されている反応室)

このことは、NF、クリーニング直後(即ち、当初)における反応室内のフッ素系物質の汚染濃度は、10000ppmであったのが、第1回目のH₂プラズマ処理後には100ppm、第2回処理後には10~20ppmになることから理解できる。

本発明は、クリーニングガスに起因する反応室内の汚染を迅速且つ強力に除去するとともに、安価に実施することを技術的課題とする。

<問題点を解決するための手段>

本発明者等は、薄膜形成後におけるCVD炉のクリーニングをClF₃ガスで行った後に、炉内に残留する汚染フッ素系物質は、H₂のプラズマレス処理で迅速に除去できることを発見し、本発明を完成した。

即ち、本発明は、少なくとも一部が金属類物質又はその化合物から成る部材を製造した処理操作系内にフッ素系クリーニングガスを導入して、その処理操作系内の金属類物質又はその化合物の一部をクリーニング処理した後に、当該クリーニン

にて薄膜形成されたアモルファスSi膜の時伝導度(この膜を当初分とする、また、時伝導度は膜のフッ素濃度に比例して増加する。)は

略 $2 \times 10^{-7} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ を示すのに比べて、NF、ガスによるプラズマクリーニングと水素によるプラズマ処理を併用した反応室で(即ち、汚染フッ素系物質を除去してから)薄膜形成されたアモルファスSi膜(この膜を第1回分とする)の時伝導度は $8 \times 10^{-8} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ を示して、当初分より若干低い数値を示すだけである。

また、上記第1回目のアモルファスSi膜に再び水素のプラズマ処理を施したSi膜(この膜を第2回分とする)の時伝導度は

略 $2 \times 10^{-8} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ を示し、当初分より大幅に低下している(即ち、フッ素系物質は大幅に除去されている)。

従って、水素プラズマ処理の効果は、第1回目では顕著には現れず、ようやく第2回目で顕著になってフッ素系物質が大幅に除去されることが判る。

ガスから生じて処理操作系に残留する汚染物質を除去する、膜形成操作系におけるクリーニング後の汚染除去方法において、

上記フッ素系クリーニングガスがClF₃、ClF₃、ClF₃のうちの少なくとも一種を含むガスであって、クリーニング後の処理操作系に全体が分子状態にある水素を流して、汚染物質を水素分子で除去することの特徴とするものである。

上記金属類物質とは、化学的な意味での狭義の金属及びこれに類するものを指し、具体的には、Si(単結晶或いはアモルファス)、Ti、Wなどを意味する。

また、金属類物質の化合物とは主にセラミックスを意味し、具体的には、SiO₂、TiO₂などの金属類物質の酸化物、Si₃N₄、TiN、BNなどの金属類物質の窒化物、アモルファスSiC、TiCなどの炭化物などを指す。

従って、少なくとも一部が金属類物質又はその化合物から成る部材とは、例えば、ウエハーの上

にアモルファスSi或いはSi₃N₄などの薄膜を形成した部材を意味し、当該部材の製造操作系とは、例えば半導体、太陽電池、感光体ドラムなどの製造プロセスにおける薄膜形成用のCVD炉、PVD炉、溶射炉などを意味する。

上記フッ素系クリーニングガスは、フッ化塩素を含有するガスであって、 CF_4 、 CF_3F 、 C_2F_6 、 $(\text{CF}_3)_2\text{O}$ が最も安定で、取り扱い・貯蔵がし易い。)のいずれか或いはこれらの複合ガスを含むものを意味するが、実際にはこれを不活性なN₂ガスやAr、Heなどの希ガスで希釈したものを用いる。

上記クリーニングの対象になる製造操作系内とは、操作系内でフッ素汚染される部位を示し、前記部材の表面或いは製造装置の内壁表面や治具類などの付属物の表面又はこれらの表面寄りの内部を意味する。

フッ化塩素クリーニングによる上記汚染物質とは、 F^+ 、 F^- などのフッ素系物質や CF_2 、 CF_3 などを意味する。

新たに形成して、操作系外に汚染物質を排除するものと推定できる。

この結果、次にこの操作系内でアモルファスSiの薄膜形成操作を行うと、汚染物質が排除されているので、Si膜に対する F^+ 、 F^- 、 CF_2 、 CF_3 などによる汚染の影響はなく、高純度のアモルファスSi膜を円滑に製造できる。

<実施例>

半導体製造工場などにおける実際の汚染除去操作では、例えばアモルファスSiの薄膜形成で用いられるCVD炉或いはPVD炉などの内部において、

- (1)アモルファスSiの薄膜形成
- (2) CF_4 ガスによるクリーニング
- (3)H₂ガスによる汚染物質の除去

の各工程が順番に行われるが、当該汚染除去実験においては、便宜上、 CF_4 クリーニング装置を利用して実験することにした。

図面は上記 CF_4 クリーニング装置であって、当該クリーニング装置は反応室1とガス供給ライ

上記汚染物質を除去する水素は、全体が分子状態にあるH₂であって、プラズマ化されてプロトンH⁺や水素原子Hに励起された水素は含まないものであって、実際に処理操作系に流す場合には不活性なN₂ガスやAr、Heなどの希ガスで希釈して行うことが好ましい。

従って、操作系内に残留する上記汚染物質は、あくまで水素のプラズマレス処理によって除去されるのである。

<作用>

CVD炉によりソーダガラス基板の上にアモルファスSiの薄膜を形成する操作系を例にとると、フッ化塩素によってクリーニングされた薄膜形成操作系内には、 F^+ 、 F^- 、 CF_2 、 CF_3 などの汚染物質が残留しているが、この操作系内に分子状態にある水素、即ち、プラズマ化されることなく水素ボンベから直接供給された水素を導入すると、水素が当該汚染物質に作用して、操作系内の内壁表面やアモルファスSiの表面と汚染物質との間の化学結合を切断し、汚染物質と水素との結合を

ン2とガス排出ライン3とから構成され、ガス供給ライン2の一端は反応室1の上方に、また、その他端は二股に分岐されて各レギュレータ4、5を介して CF_4 ボンベ6とArボンベ7とに夫々接続される。

また、上記ガス排出ライン3の一端は反応室1の下方に、また、その他端はブースターポンプ8、ロータリーポンプ10及び CF_4 除去用のアルカリ水溶液充填式除害装置12を介して大気へ夫々接続される。

<実験例>

ソーダガラス表面にアモルファスSiを薄膜形成して、当該部材を30ℓの反応室1内で取り出した後、当該反応室1の内壁に付着したアモルファスSi膜を、Arガスで1vol%に希釈した CF_4 ガスを内圧600 Torr、流量20ℓ/min、流通時間3分の条件下で流通させてクリーニングを行い、このクリーニング後の反応室1で再びアモルファスSiの薄膜を形成して、当該Si膜のフッ素汚染濃度をSIMS分析で測定

したところ、5200ppmであった。

そこで、今度は、

- (1)アモルファスSi膜を形成し、
 (2)C₂F₄で反応室1をクリーニングした後に、クリーニング装置のC₂F₄ポンプ6をH₂ポンプに切り換えて、Arガスで希釈したH₂ガスをそのまま(即ち、プラズマ化しないで分子状態のまま)で反応室1に室温、内圧600Torr、流速2ℓ/minの条件下で10分間流して、しかるのちに、再び反応室1でアモルファスSi膜を形成して、当該Si膜のフッ素汚染濃度をSIMS分析で測定して、下記の実験結果を得た。

但し、上記実験では、H₂ガスの希釈濃度を変化させた場合における、アモルファスSi膜のフッ素濃度の値を各々測定した。

H ₂ ガス希釈濃度	フッ素濃度
1vol%	50ppm
10vol%	30ppm
100vol%	20ppm

上記結果によれば、アモルファスSi膜のフッ

素汚染濃度は、当初5200ppmであったが、1vol%のH₂ガスを10分間流すだけで50ppmに大幅に低減し、10vol%では30ppmに減少したことが判る。

そして、希釈しない純粋のH₂だけを10分間流した場合には、フッ素汚染濃度は20ppmであって、1vol%の希釈濃度の場合と同様の数値を示す。

従って、実際のH₂のプラズマレス処理においては、高純度のH₂ガスを流す必要はなく、1～10vol%前後の希釈H₂ガスを流すだけでも有効な汚染除去率を達成できる。

<発明の効果>

(1)同述の公知技術では、NF₃、CF₄ガスなどでクリーニングしたのちプラズマ処理をする必要があったが、本発明では、分子状態にある水素をそのままクリーニング後の操作系内に流通させるだけで、汚染物質を迅速に排除できるので、水素をプラズマ化するための高周波装置の稼動を要せず、ランニングコストを下げ、安価に実施で

きる。

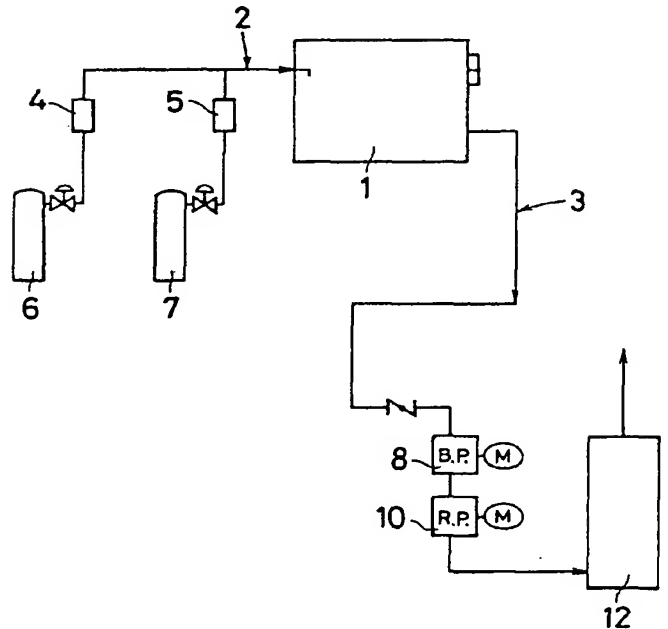
(2)上記実験結果から明らかなように、1vol%に希釈したH₂ガスでも一段で汚染物質を大幅に低減できるので、前記公知技術に比べて、汚染物質の排除を迅速且つ強力にできる。

(3)実際的な汚染除去操作では、フッ化塩素のクリーニング装置におけるフッ化塩素供給源を水素供給源に切り換えるだけで良いので、操作が簡便になるとともに、既存の装置を有効に利用できる。

4. 図面の簡単な説明

図面は、C₂F₄クリーニング装置の概略系統図である。

1…反応室、2…ガス供給ライン、3…ガス排出ライン、6…C₂F₄ポンプ、7…Arポンプ。



特許出願人 岩谷産業株式会社
 代理人 北谷 野



手 続 補 正 書 (自 発)

平成
昭和 元 年 1 月 1 8 日

明細書第12頁第12行の次に下記の文章を加
入します。

記

尚、フッ化塩素に代えてフッ化臭素をクリーニ
ングガスとして使用した場合にも反応室はフッ素
汚染されるが、上記実施例と同様にしてH₂のプ
ラズマレス処理を行うと、やはりフッ素汚染はス
ムーズに除去できる。

特許庁長官 殿

1. 事 件 の 表 示

昭和62年特許願第 312509 号

2. 発 明 の 名 称

膜形成操作系におけるフッ化塩素クリーニング後の
汚染除去方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

氏 名 岩谷産業株式会社

4. 代 理 人

住 所 大阪市東区本町3丁目24番地 小原ビル

氏 名 (6889) 弁理士 北 谷 寿

TEL (06) 245-3402



5. 補正命令の日付 昭和 年 月 日 発送

6. 補正の対象 発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

別紙の通り



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-259133

(43)公開日 平成5年(1993)10月8日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 L 21/302

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

N 7353-4M

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-54016

(22)出願日 平成4年(1992)3月13日

(71)出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

(71)出願人 390014502

株式会社富士通東北エレクトロニクス

福島県会津若松市門田町工業団地4番地

(72)発明者 千葉 祐一

福島県会津若松市門田町工業団地4番地

株式会社富士通東北エレクトロニクス内

(74)代理人 弁理士 井桁 貞一

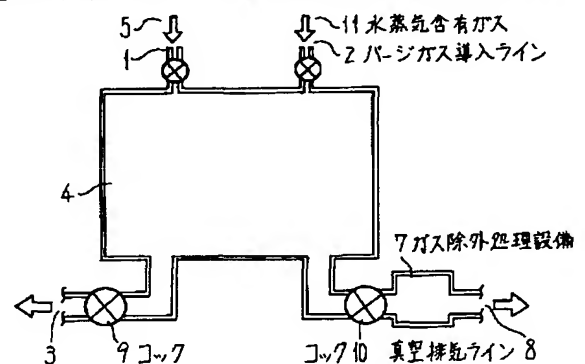
(54)【発明の名称】 ドライエッチング装置と清浄化方法

(57)【要約】

【目的】 ドライエッチング装置の清浄化に関し、残留しているエッチャントガスを短時間で完全に除去することを目的とする。

【構成】 プロセスガス導入ライン(1)とパージガス導入ライン(2)とよりなる給気系と真空排気ライン(3)とを備えてなるドライエッチング装置において、パージガスとして水蒸気含有ガス(11)を用い、ガス除外処理設備(7)を直接装置に設けたドライエッチング装置を使用し、パージガスとして水蒸気含有ガス(11)をチャンバ(4)に供給し、酸排気系に切り換えて排気することを特徴として清浄化方法を構成する。

本発明に係るドライエッチング装置の給排気構成を示す断面図



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 プロセスガス導入ライン(1)とパージガス導入ライン(2)とよりなる給気系と真空排気ライン(3)とを備えてなるドライエッチング装置において、パージガスとして水蒸気含有ガスを用い、パージガス導入により生じた酸を除去するガス除外処理設備(7)を直接装置に設けてなることを特徴とするドライエッチング装置。

【請求項 2】 ドライエッチング装置を用い、半導体基板上に形成してある導電層或いは絶縁層をパターンニングする処理が終了した後に行なう該装置内チャンバの清浄化処理において、パージガスとして水蒸気含有ガス(11)を該チャンバ(4)に供給し、ガス除外処理設備(7)を含む酸排気系に切り換えて排気することを特徴とする清浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はドライエッチング装置とその清浄化方法に関する。半導体材料としては、シリコン(Si)で代表される単体半導体とガリウム・砒素(GaAs)で代表される化合物半導体とがあるが、LSI やVLSI のような集積回路を始めとして、レーザ素子など総ての半導体装置は薄膜形成技術、写真蝕刻技術(フォトリソグラフィ)、不純物イオン注入技術などを用いて作られている。

【0002】 ここで、薄膜製造技術は半導体基板(以下略してウエハ)上に真空蒸着法やスパッタ法などの物理的な方法あるいは気相成長法(略称CVD 法)などの化学的な方法により半導体層、絶縁層、導体層などを形成する技術である。

【0003】 また、写真蝕刻技術はウエハか或いはウエハ上に形成した薄層に対してポジ型レジスト或いはネガ型レジストを被覆した後、マスクパターンを投影露光し

Si	あるいはポリSi	: CF_4 - O_2 , C_2F_6 , CBrF_3 , CF_3Cl , CF_2Cl_2 など
Si_3N_4		: CF_4 - O_2 , CF_4 - H_2
SiO_2		: CF_4 - H_2 , C_2F_6 , C_2F_6 - C_2H_4 , C_3F_8 など
PSG		: CF_4
Al		: BCl_3 , CCl_4

このように弗化物が多い、なお、Alのエッチングガスとして弗化物が用いられず、塩化物が用いられる理由は塩化アルミ(AlCl_3)の昇華性を利用するためである。

【0011】 また、弗化物系のガスの利点は人体に対する毒性が弱いことである。このような特徴から、従来は弗化物系のガスが圧倒的に多く使用されてきた。然し、最近になってこのような蒸気圧の高い弗化炭素(フルオロカーボン、略してフロン)が宇宙圏のオゾン層を破壊することが判り、そのために弗化物系のガスの使用は自粛するようになり、これに代わるハロゲン化物系のガスの使用が必要となった。

【0012】 然し、塩化物系や臭化物系のガスは刺激臭をもつものが多く、また顕著な毒性をもっている。これ

て選択的に感光させた後に現像してレジストパターンを作り、このレジストパターンをマスクとしてウエハ或いはウエハ上の薄層をエッチングしてパターン形成を行なう技術である。

【0004】 ここで、エッチング技術としては化学薬品を用いるウェットエッチング法とプラズマエッチングや反応性イオンエッチング(略称RIE)のようなドライエッチング法とがあるが、パターン精度や作業性などの点からドライエッチングが主流となっている。

【0005】 本発明はかかるドライエッチングを行なう装置の清浄化(以下クリーニング)方法に関するものである。

【0006】

【従来の技術】 半導体材料としては先に記したように各種のものがあるが、大部分の半導体デバイスはSiウエハを用いて作られているので、以下Siについて従来技術を説明する。

【0007】 ドライエッチングは被処理基板上に反応ガスを供給し、化学反応を生じさせて蒸気圧の高い物質あるいは揮発性の物質とし、真空排気して除去するエッチング法である。

【0008】 そして、エッチング対象としては半導体材料としてSi、絶縁材料として二酸化硅素(SiO_2)、窒化硅素(Si_3N_4)、磷硅酸ガラス(PSG)、金属材料としてアルミニウム(Al)などが主である。

【0009】 ここで、ドライエッチングが効率よく進行するには反応ガス(エッチャント)と反応して生じた反応生成物が極めて蒸気圧の高い材料であることが必要であり、この見地から弗化物系のガスが多用されていた。

【0010】 例えば、今まで使用されてきたエッチング対象と使用ガスの関係を記すと次のようになる。

らのことから、弗化物系のガスに代わって塩化物系や臭化物系のガスを使用するに当たっては使用環境への十分な注意が必要である。

【0013】 さて、塩化物系や臭化物系のガスを使用し、多くのウエハについて一連のドライエッチングを行なった後に行なう装置内のクリーニング法としては窒素(N_2)ガスをチャンバに通じてエッチングガスの除去を行なっていた。

【0014】 然し、弗化物系のガスに代わりエッチャントとして塩化物系や臭化物系のガスを使用すると、一応のクリーニングを行なった後でも臭気がとりきれず、作業性を損なうと云う問題がある。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】ドライエッチング装置においてエッチャントとして弗化物系のガスに代わって塩化物系や臭化物系のガスを使用すると N_2 ガスなど不活性ガスを用いて残留ガスのパージ (Purge)を行なっても取り切れず、臭気が残ると云う問題がある。

【0016】そこで、簡単な方法で残留ガスをパージすることが課題である。

【0017】

【課題を解決するための手段】上記の課題はプロセスガス導入ラインとパージガス導入ラインとよりなる給気系と真空排気ラインとを備えてなるドライエッチング装置において、パージガスとして水蒸気含有ガスを用い、ガス除外処理設備を直接に装置に設けたドライエッチング装置を使用し、パージガスとして水蒸気を含む大気ガスをチャンバに供給し、ガス除外処理設備を含む酸排気系に切り換えて排気することを特徴として清浄化方法を構成することにより解決することができる。

【0018】

【作用】本発明はパージガスとして水蒸気を含む空気や N_2 を用いるものである。発明者は塩化物系のガスや臭化物系のガスのようなハロゲン系のガスは水に溶け易く、また、容易に加水分解して塩化水素 (HCl)や臭化水素 (HBr)を生じ、水に溶解して塩酸や臭化水素酸になる。

【0019】そこで、本発明はドライエッチング工程が終わった後に行なうクリーニング工程においてパージガスとして水蒸気を含む空気や N_2 ガスを使用し、ドライエッチング工程終了後にチャンバ内に残留している塩化物系のガスや臭化物系のガスと反応させて酸として除去するものである。

【0020】なお、そのまゝ従来の排気系を使用すると酸が真空ポンプ中に混入して腐食させ、装置寿命を短くする。そこで、本発明に係るドライエッチング装置においては、水流ポンプなどよりなる酸排気系を装置に隣接して設け、ドライエッチング工程が終るとチャンバに水蒸気を含む空気或いは N_2 ガスを供給すると共にコック (Cock) 操作により酸排気系に切り換えてクリーニング処理を行なうものである。

【0021】図2は従来のドライエッチング装置の給排気構成を示す断面図であり、装置はプロセスガス導入ライン1とパージガス導入ライン2よりなる給気系と真空排気ライン3とを備えて構成されていた。

【0022】そして、プロセスガス導入ライン1よりチャンバ4にハロゲン系のガス5を供給し、図示を省略した排気系を用い、真空排気ライン3より排気し、装置外の末端に設けてある有害ガス除外処理設備において活性炭やフィルタなどにより有害ガスを除去していた。

【0023】一方、図1は本発明を適用したドライエッチング装置の給排気構成を示すもので、ガス除外処理設備7をもつ真空排気ライン8を新たに設け、ドライエッチング処理が終って後、真空ライン3に設けてあるコッ

ク9を真空排気ライン8のコック10に切り換えて排気を行なうと共に、パージガス導入ライン2より水蒸気含有ガス11を供給するものである。

【0024】このような方法をとることにより、チャンバ4に残留しているハロゲン系のガス4のパージを完全に行なうことができる。

【0025】

【実施例】

実施例1：ドライエッチング装置としてRIE装置を使用し、Siウエハ上に膜形成してあるポリSi層を選択エッチングした。

【0026】処理方法として、ハロゲン系のガスとして臭化水素 (HBr) を100 cc/分の流量でプロセスガス導入ライン1より供給しながら真空排気ライン3より排気し、チャンバ4の真空度を50mm torr に保持した状態で、ウエハと電極間に500 Wの高周波電力 (13.56 MHz)を印加してドライエッチングを行なった。

【0027】なお、Siウエハはロードロック機構をとる真空予備室より順次供給されて処理されるが、一枚のドライエッチング時間は45秒であり、20時間に亘って連続してドライエッチングを行なった。

【0028】処理終了後、プロセスガス導入ラインのコックを閉めて、HBr の供給を止めると共にパージガス導入ライン2のコックを開け、バブラーを通して水蒸気で飽和した空気を200cc/分の流量で供給し、チャンバ4内の真空度を約500 torr程度に保ちながらガス検知器 (HBrの0~10ppm 測定用)を用いて残留ガス濃度を測定した。

【0029】その結果、30分経過の状態で検知器は0ppmを示し、勿論臭気も無かった。

実施例2：ドライエッチング装置としてRIE装置を使用し、Siウエハ上に膜形成してあるタングステン・シリサイド (W・Si)層を選択エッチングした。

【0030】処理方法として、ハロゲン系のガスとして塩素ガス (Cl_2) を100 cc/分、酸素 (O_2) を10cc/分の混合ガスをプロセスガス導入ライン1より供給しながら真空排気ライン3より排気し、チャンバ4の真空度を50mm torr に保持した状態でウエハと電極間に500 Wの高周波電力を印加してドライエッチングを行なった。

【0031】なお、Siウエハはロードロック機構をとる真空予備室より順次供給されて処理されるが、一枚のドライエッチング時間は30秒であり、20時間に亘って連続してドライエッチングを行なった。

【0032】処理終了後、プロセスガス導入ラインのコックを閉めて、混合ガスの供給を止めると共にパージガス導入ライン2のコックを開け、バブラーを通して水蒸気で飽和した空気を200cc/分の流量で供給し、チャンバ4内の真空度を約500 torr程度に保ちながらガス検知器を用いて残留ガス濃度を測定した。

【0033】その結果、30分経過の状態で検知器は0pp

III を示し、勿論臭気も無かった。

【 0 0 3 4 】

【発明の効果】本発明の実施によりチャンバ内に残留するハロゲンガスを簡単に除去することができ、作業性が向上すると共に、作業者に対する健康保持の点でも寄与するところが大きい。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に係るドライエッチング装置の給排気構成を示す断面図である。

【図 2】従来のドライエッチング装置の給排気構成を示す断面図である。

す断面図である。

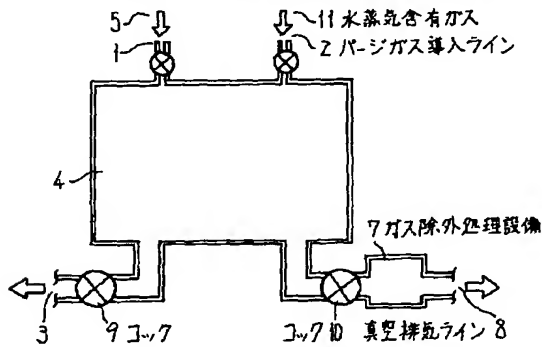
【符号の説明】

- 1 プロセスガス導入ライン
- 2 パージガス導入ライン
- 3, 8 真空排気ライン
- 4 チャンバ
- 5 ハロゲン系のガス
- 7 ガス除外処理設備
- 11 水蒸気含有ガス

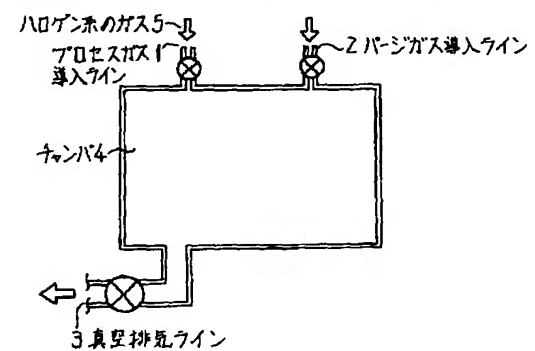
【図 1】

【図 2】

本発明に係るドライエッチング装置の給排気構成を示す断面図



従来のドライエッチング装置の給排気構成を示す断面図



⑫ 公開特許公報(A)

昭63-70428

⑤ Int.Cl.⁴H 01 L 21/302
21/205
21/31

識別記号

庁内整理番号

C-8223-5F
7739-5F
6708-5F

④ 公開 昭和63年(1988)3月30日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

⑬ 発明の名称 プラズマ処理装置

⑭ 特 願 昭61-214952

⑮ 出 願 昭61(1986)9月11日

⑯ 発 明 者 塚 田 勉 東京都府中市四谷5-8-1 日電アネルバ株式会社内
⑰ 出 願 人 日電アネルバ株式会社 東京都府中市四谷5-8-1
⑱ 代 理 人 弁理士 大 垣 孝

明 細 書

1. 発明の名称 プラズマ処理装置

2. 特許請求の範囲

(1) 反応容器と、該反応容器内を真空中に排気するための第一排気手段と、該反応容器内に反応性ガスを供給する手段と、前記反応容器内の反応性ガスをプラズマ化する手段とを有し、前記反応容器内に載置された基板を前記反応性ガスのプラズマによって処理するプラズマ処理装置において、

前記反応容器内に水蒸気及び該水蒸気用のキャリアガスを供給する手段と、

該水蒸気及び該キャリアガスを導入しながら前記反応容器内のガスを排気する第二排気手段とを具備することを特徴とするプラズマ処理装置。

(2) 前記キャリアガスを、 N_2 、 O_2 、Ar、He 及び NH_3 の群から選ばれた一種のガス又は二種以上の混合ガスとしたことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のプラズマ処理装置。

(3) 前記水蒸気を含むキャリアガスを供給する手段は、

水を貯蔵した容器と、

該貯蔵容器中に前記キャリアガスを供給する手段と

を具備することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のプラズマ処理装置。

(4) 前記第二排気手段は、

回転翼付き排風機及び

該排風機と、前記反応容器との間に設けられた開閉器

を具備することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のプラズマ処理装置。

(5) 反応容器と、該反応容器内を真空中に排気するための第一排気手段と、該反応容器内に反応性ガスを供給する手段と、前記反応容器内の反応性ガスをプラズマ化する手段とを有し、前記反応容器内に載置された基板を前記反応性ガスのプラズマによって処理するプラズマ処理装置において、

前記反応容器内に水蒸気と該水蒸気用のキャリアガスとを供給する手段と、

該水蒸気と該キャリアガスとを導入しながら前

記反応容器内のガスを排気する第二排気手段と、

前記反応容器内から排気されたガス中の塩化水素を検知する手段と

を具えることを特徴とするプラズマ処理装置。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は反応性ガスのプラズマによって基板を処理するプラズマ処理装置に関するもので、特にこのプラズマ処理装置の反応容器内壁等をクリーニングするための手段を具備したプラズマ処理装置に関するものである。

(従来の技術)

反応性ガスのプラズマによって基板を処理するプラズマ処理装置は、ドライエッチング装置、プラズマCVD装置等としてよく知られており、これら装置は例えば半導体集積回路を製造するための工程中の各所で用いられている。

第3図は、プラズマ処理装置の一例の従来から広く用いられている平行平板型反応性イオンエッチング装置を概略的に示す構成図である。

エッチング処理される。

このようにしてエッチングが行なわれた後、ガス導入バルブ25を閉じ、続いて反応容器11内を真空に排気する。エッチング処理済み基板は搬送機構17によって反応容器11内から取り出され、代りに未処理の基板が反応容器11内に搬送される。

このようにして、多数枚の被処理基板が順次にエッチングされる。

ところで、このようなプラズマ処理装置を用い上述のような反応性ガスによるプラズマ処理を多数回行なった場合、反応性ガスの重合物や反応生成物がこのプラズマ処理装置の反応容器内壁、電極、或いは基板支持体等に堆積する。これがため、エッチング処理装置の場合であればエッチング特性の劣化を招くこと、又、CVD装置等の場合であれば付着膜の特性変化を招くこと、さらに、両装置において被処理基板上へのゴミ付着が起こること等の問題が生じる。

従って、このような問題の発生を防止しプラズマ処理装置の初期特性を維持するためには、この

以下、第3図を参照してこのイオンエッチング装置の構造と、例えばシリコン基板上に形成されたアルミ薄膜を例えばSiCl₄ガスを用いてエッチングする処理とにつき簡単に説明する。

反応容器11の内部には平行平板の高周波電極13及び15がそれぞれ配置されている。基板搬送機構17によってロードロック19からゲートバルブ21を通じ、上述の被処理基板(図示せず)が下部電極13上に載置される。基板を載置した後、ゲートバルブ21を閉じ、プロセスガス(反応性ガス)である例えばSiCl₄を、ガス流量制御器23及び反応性ガス導入バルブ25を通じ、反応容器11内に導入する。導入された反応性ガスは、第一排気バルブ27及び排気導管29を通り図示していない真空ポンプ(第一排気手段)によって排気される。この間、第一排気バルブ27のコンダクタンスを調整することによって反応容器11内の圧力を所定の値に保ちながら、高周波電源31によって電極13及び15間に高周波電圧を印加し、この際に生ずる反応性ガスのプラズマによって上述の被処理基板は

装置の反応容器内を大気開放しこの容器の内壁等をクリーニングする必要があった。尚、第3図中33は反応容器を大気開放するためにこの容器内に窒素ガス等を導入するためのベントバルブを示す。

ところで、反応性ガスとして例えば上述したようなSiCl₄、或いはこのSiCl₄と他のガスとの混合ガスを使用し基板をプラズマ処理した場合、反応容器内壁等には塩化シリコン系の重合物が堆積する。又、この反応容器を大気開放するとこれらの重合物と、大気中に含まれる水蒸気とが反応して多量のシリコン酸化物及び塩化水素を発生する。従って、上述したようなクリーニングを行うために反応容器を大気開放すると、上述の反応で生ずる塩化水素が反応容器内及びその周辺に充満することになり、よって、プラズマ処理装置周辺の金属を腐食させたり、又、人体に危害をおよぼしたりすることとなる。

このため、このようなクリーニングを行う際には、塩化水素の悪影響の対策として、塩化水素を

迅速に排気するために排気能力の大きな排気ダクトを用いたり防毒マスクを着用したりすること等の配慮が必要であった。

しかし、このような配慮を行った場合であっても、上述したような反応が完全に終了するまでクリーニング作業の実施を見合わせなければならぬという欠点があった。

又、プラズマ処理装置がクリーンルーム内に設置されているような場合には、排気ダクトの能力にも制限があるので、塩化水素臭の除去を完全に行うことは難しく、このため、クリーニング作業の実行をより困難なものとしているという欠点があった。

これら欠点を解決するためのクリーニング方法としては、例えば、この出願の出願人に係る特願昭60-89499号公報に開示されているものがあり、この方法は、反応容器中に水蒸気を含んだガスを導入し、その後このガスを真空ポンプで排気し、これら操作を繰返して行うものであった。この方法によれば、クリーニング時の処理装置内の塩化

水素臭をある程度軽減することが出来た。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、上述の方法であっても、堆積物による汚れがひどい場合は、水蒸気を含ませたガス中の水蒸気だけでは上述の反応が十分に進行せず、ガス導入と真空排気とを何度も繰返し行わなければならない、この作業に多大な時間が必要であるという問題点があった。

又、堆積物と水蒸気との反応の終点を検出することが難しいという問題点があった。さらに、反応容器内に発生した塩化水素をこの反応容器内に閉じ込めることになるため、反応容器内の腐食も激しくなるという問題点があった。

この発明の目的は、上述した問題点を解決し、堆積物と水蒸気との反応を比較的短時間で終了させることが出来、かつ、この反応の終了を検知することが出来ると共に、反応容器内の腐食を極力おさえることのできるプラズマ処理装置を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

この目的の達成を図るため、この発明のプラズマ処理装置によれば、反応容器と、この反応容器内を真空に排気するための第一排気手段と、前述の反応容器内に反応性ガスを供給する手段と、前述の反応容器内の反応性ガスをプラズマ化する手段とを有し、かつ、前述の反応容器内に水蒸気とこの水蒸気用のキャリアガスとを供給する手段と、この水蒸気とこのキャリアガスとを導入しながら前述の反応容器内のガスを排気する第二排気手段とを具備することを特徴とする。

尚、水蒸気用のキャリアガスとしては、例えば N_2 、 O_2 、 Ar 、 He 及び NH_3 の群から選ばれた一種のガス又は二種以上の混合ガスを用いるのが好適である。

又、前述の反応容器内に前述の水蒸気を含むキャリアガスを供給する手段は水を貯蔵した容器と、この貯蔵容器内に前述のキャリアガスを供給する手段とを具備するのが好適である。

又、前述の第二排気手段は、回転翼付き排風機

及びこの排風機と、前述の反応容器との間に設けられた開閉器を具備するのが好適である。

さらに、この発明の実施に当り、例えば前述の第二排気手段は、前述の反応容器内から排気されたガス中の塩化水素を検知する手段を具備するように構成しても良い。

(作用)

このように構成すれば、反応容器内壁等をクリーニングするに当り、水蒸気が反応容器内に常に供給され、一方、この水蒸気と反応容器内の堆積物との反応生成物である塩化水素は第二排気手段によって反応容器外に排出される。このため、水蒸気と堆積物との反応が比較的短時間に進行して塩化水素の放出がおさまるばかりでなく塩化水素が反応容器内に充満しないため、反応容器の腐食を極力抑えることも可能である。

尚かつ、例えば第二排気手段の排気管の途中に塩化水素検知器を設置しておけば、反応終了を速やかに検知することができる。

(実施例)

以下、第1図及び第2図を参照してこの発明のプラズマ処理装置につき説明する。尚、これらの図面はこの発明が理解出来る程度に概略的に示してあるにすぎず、各構成成分の寸法、形状及び配置関係等は図示例に限定されるものではない。又、従来と同一の構成成分については同一の符号を付して示してある。

第1図は、この発明のプラズマ処理装置を従来の平行平板型反応性イオンエッチング装置に適用した場合の実施例を示す構成図である。

先ず、第1図を参照してこの装置の概要につき説明するが、第3図を用いて既に説明した従来の構成成分についてはその説明を省略する。

41は反応容器11内に水蒸気と、この水蒸気用のキャリアガスとを供給する手段を示し、この実施例の場合この手段は、密閉容器内に水を貯蔵させ構成された水貯蔵容器41aと、この水貯蔵容器41aの水中に水蒸気用のキャリアガスを供給する配管部41bと、水貯蔵容器41aから水蒸気を含む

の高周波電極13及び15のうちの電極13上に、基板搬送機構17によってロードロック19からゲートバルブ21を通し被処理基板を載置する。その後、ゲートバルブ21を閉じ、反応性ガスとして例えばSiCl₄を、ガス流量制御器23及び反応性ガス導入バルブ25を介して反応容器11内に導入する。導入された反応性ガスは、第一排気バルブ27及び排気導管29を通り図示していない真空ポンプ(第一排気手段)により排気される。この間、第一排気バルブ27のコンダクタンスを調整し反応容器11内の圧力を所定の値に保ちながら、高周波電源31を用い電極13及び15間に高周波電圧を印加して反応性ガスのプラズマを発生させ、これによって基板に対するエッチング処理を行う。

エッチングを行った後、ガス導入バルブ25を閉じ、続いて反応容器11内を真空に排気する。エッチング処理済基板を搬送機構17によって反応容器11内から取り出し、代りに未処理の基板を反応容器11内に搬送する。

このようにして、多数枚の被処理基板を順次に

キャリアガスを反応容器11に供給・停止するための水蒸気導入バルブ41cとを具えたものとしてある。

又、51は第二排気手段を示し、この実施例の場合、この第二排気手段は回転翼付き排風機51aと、この排風機51a及び反応容器11間に設けられた第二排気バルブ51bとを具えたものとしてある。又、この実施例の場合、排風機51a及び第二排気バルブ51b間の配管の途中に、反応容器11から排気されるガス中の塩化水素の濃度を検知するための塩化水素濃度検知器53を設けてある。

上述のような、水蒸気を含むキャリアガスを供給する手段41と、第二排気手段51とを具備したこの発明に係る平行平板型反応性イオンエッチング装置で基板をプラズマ処理する場合は、先ず、水蒸気導入バルブ41cと第二排気バルブ51bとを閉じた状態としたうえで、第3図を用いて既に説明したような手順に従ってこの装置を動作させれば基板をプラズマ処理することが出来る。

すなわち、反応容器11内に設けられた平行平板

エッチングすることが出来る。

次に、この発明の平行平板型反応性イオンエッチング装置が具備するクリーニング処理の能力につき説明する。

既に説明したように、多数枚の基板に対して上述したようなエッチング処理を行うと、反応容器内壁や高周波電極表面には塩化ケイ素系の重合物が堆積してくる。又、この堆積物の堆積量が過度となると種々の弊害が生じるので、この弊害を防止するため反応容器11内を大気に対して開放し容器内をクリーニングする必要があることも既に説明した。

この発明に係るクリーニング処理においては、最初に反応容器11を大気から隔絶する。つまり、第一排気バルブ27を介して図示しない第一排気手段によって反応容器11内を十分に排気しこの反応容器11内を負圧とし、その後、第一排気バルブ27を閉じる。次に、水貯蔵容器41aを通した水蒸気用キャリアガス例えば窒素ガスを、水蒸気導入バルブ41cを開いて反応容器11内に導入する。この

実施例の場合、窒素ガスは水貯蔵容器41aに貯蔵されている水中を一度通った後水貯蔵容器41aの上部空間に貯蔵されるように構成してあるので、反応容器11内には水蒸気を含む窒素ガスが導入される。そのため、反応容器11内の圧力が、予め設定された窒素ガス流量に従い上昇し大気圧に近くなるにつれ窒素ガスが含む水蒸気と、反応容器11内でエッチング処理の際に形成された塩化ケイ素系重合物が反応し、その結果多量の塩化水素とシリコン酸化物とが形成される。

この時、第二排気バルブ51bを開け、回転翼付き排風機51aによって反応容器11内の塩化水素を含むガスを排気する。この排気に当り、例えば第二排気バルブ51bと、排風機51aとの間に設けられた塩化水素濃度検知器53によって、反応容器11内から排気されるガス中の塩化水素量をモニターすれば、塩化ケイ素系重合物が水蒸気と完全に反応し、塩化水素ガスが許容濃度以下になった時点をモニターすることが出来る。

上述の水蒸気を含む窒素ガスの導入を、所定時

間又は塩化水素ガス検知器53の指示値が所定濃度（許容濃度）以下になるまで行った後、水蒸気導入バルブ41cを閉じ、続いて第二排気バルブ51bを閉じる。

次に、ガス排気バルブ27を開き、図示しない第一排気手段によって反応容器11内を真空に排気した後、このガス排気バルブ27を閉じる。

その後、ガス流量制御器23及び反応性ガス導入バルブ25を介して例えば三弗化窒素等のようにシリコン酸化物を除去するに好適なガスを反応容器11内に導入し、この三弗化窒素のプラズマによって容器内壁等に付着しているシリコン酸化物を除去する。再び、反応容器11内をガス排気バルブ27を介して図示しない第一排気手段によって真空に排気した後、ガス排気バルブ27を閉じ、次に、ベントバルブ33によって窒素ガスを導入し、反応容器11を大気圧として反応容器を開け、この反応容器内のクリーニングを行なう。

この時、既に、未反応の塩化ケイ素系重合物はほとんど存在しないため、これと、大気中の水蒸

気とが反応することもない。従って、塩化水素臭もないため、クリーニング作業を安全に行えるばかりでなく周辺の金属が塩化水素によって腐食されることも防止出来る。

尚、この発明は上述した実施例に限定されるものではない。

例えば水蒸気を含むキャリアガスを供給する手段41を第2図に示すような構成とした場合であってもこの発明の目的を達成することが出来る。

第2図に示した水蒸気を含むキャリアガス供給手段41はその内部にヒーター41dを具備した構造と成っていて、内部に貯蔵された水を水蒸気とすることが出来るよう構成してある。従って、この構成によれば供給された窒素ガスは飽和量の水蒸気を含んで反応容器11に供給されることはもとより、負圧となっている反応容器11内に水蒸気自体が供給されることも期待出来る。

又、上述した実施例においては、水蒸気用キャリアガスを窒素ガスとした例で説明したが、このキャリアガスを例えばアルゴン、ヘリウム、酸

素、アンモニア、空気等のうちの一種のガス、又は、二種以上の混合ガス等のどのようなガスとしても良い。尚、このキャリアガスをアンモニアとした場合であれば、塩化水素を中和する働きも期待でき、好適である。ところで、この実施例で云うキャリアガスとは、反応容器11内に水蒸気を意図的に供給するため、この水蒸気を含ませるためのガスのことであり、SiCl₄等の反応性ガスでないこと明らかである。

又、水蒸気を含むガスと塩化ケイ素系重合物とを反応させる手順については、上述の実施例以外の方法であっても良い。例えば、水蒸気導入バルブ41cを閉じた後に、第二排気バルブ51bを開けても良い。

又、上述した実施例においては、塩化水素濃度検知器53を具備させたイオエッチング装置の例で説明を行なったが、この塩化水素濃度検知器53は必ずしも必要なものではなく、例えば堆積物と水蒸気とが反応するために必要な所定時間を予め調べておき、その所定時間以上の時間で水蒸気導入

を行うようにし、クリーニング処理を行っても良い。

又、第二排気手段をこの発明の目的の達成出来る範囲内で他の構成としても良い。すなわち、水蒸気を含むガスの供給能力を考慮し、水蒸気を含むガスを適度に反応容器11内に滞留させこの間に堆積物と水蒸気との反応を行わせ、かつ、反応によって生じた塩化水素を排気することが出来るような排気能力を具えた排気手段とするのが好適である。従って、例えば、第一排気手段から適当な排気量調整器を介して反応容器に至る配管を設け、この系をクリーニング処理時には第二排気手段として用いることも可能である。

さらに、上述した実施例においては、この発明を反応性イオンエッチング装置に適用した例について説明したが、例えばプラズマCVD装置等にこの発明を適用しても同様な効果が得られる。

(発明の効果)

上述した説明からも明らかなように、この発明のプラズマ処理装置によれば、プラズマ処理を従

来通りに行えることはもとより、反応容器内壁等への堆積物と、水蒸気との反応を比較的短時間で終了させることが出来、かつ、この反応の終了を検知することが出来る。これがため、安全に然も迅速に、周囲に対して悪影響を与えることなく反応容器内をクリーニングすることが出来る。従って、この発明の工業的利用価値は非常に大きなものと云える。

4.図面の簡単な説明

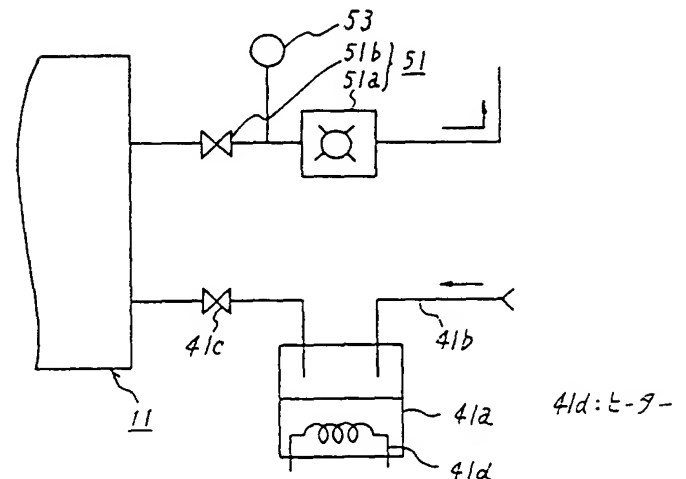
第1図はこの発明のプラズマ処理装置の一実施例を示す平行平板型反応性イオンエッチング装置の構成図、

第2図はこの発明に係る水蒸気発生器の他の実施例の説明図、

第3図は従来の平行平板型イオンエッチング装置を示す構成図である。

- | | |
|------------|-------------|
| 11…反応容器、 | 13,15…高周波電極 |
| 17…基板搬送機構、 | 19…ロードロック |
| 21…ゲートバルブ、 | 23…ガス流量制御器 |

- 25…反応性ガス導入バルブ
 27…第一排気バルブ、29…排気導入管
 31…高周波電源、33…ベントバルブ
 41…水蒸気を含むガスの供給手段
 41a…水貯蔵容器、41b…配管部
 41c…水蒸気導入バルブ
 41d…ヒーター
 51…第二排気手段、51a…回転翼付き排風機
 51b…第二排気バルブ
 53…塩化水素濃度検知器。



この発明のプラズマ処理装置の他の実施例の説明図

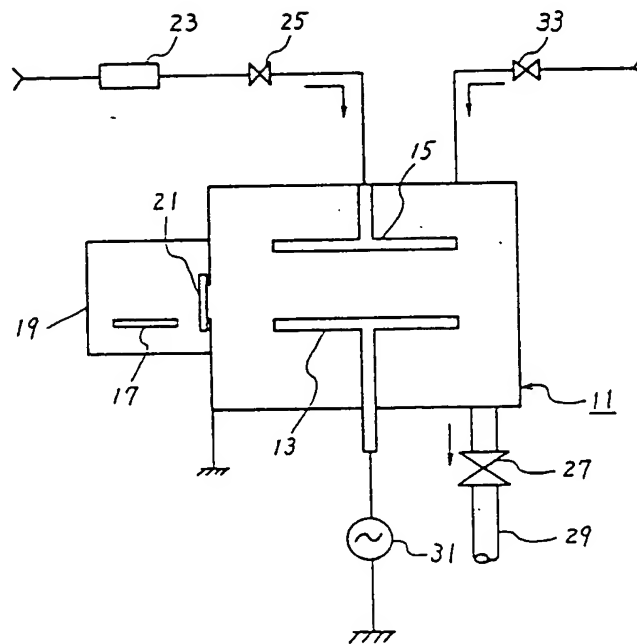
第2図

特許出願人 日電アネルバ株式会社

代理人 弁理士 大垣 孝

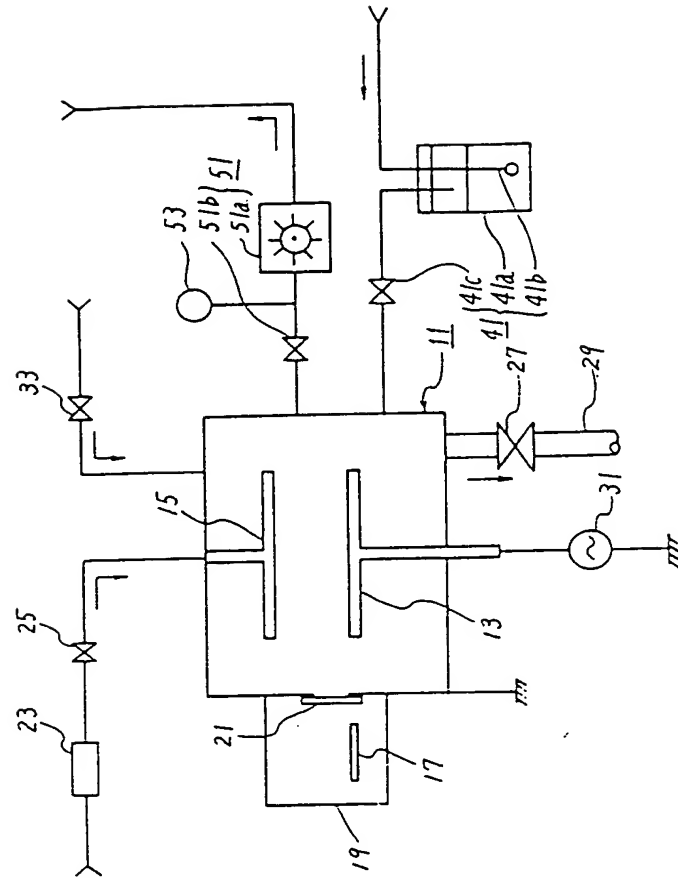


- 11... 反応容器、
 17... 基板搬送機構、
 21... ゲートバルブ、
 25... 反応性ガス導入バルブ、
 27... 第一排気バルブ、
 31... 高周波電源、
 41... 水蒸気を含むガスの供給手段
 41a ... 水貯蔵容器、
 41c ... 水蒸気導入バルブ
 51... 第二排気手段、
 51b ... 第二排気バルブ
 53... 塩化水素濃度検知器
- 13, 15 ... 高周波電極
 19 ... ロック
 23 ... ガス流量制御器
 29 ... 排気導入管
 33 ... ベントバルブ
 41b ... 配管部
 51a ... 回転翼付き排風機



従来のプラズマ処理装置の説明図

第 3 図



この発明のプラズマ処理装置の実施例を示す構造図

第 1 図

⑫ 公開特許公報(A) 平2-190472

⑤ Int. Cl.³C 23 C 16/44
16/56
// H 01 L 21/205

識別記号

庁内整理番号

8722-4K
8722-4K
7739-5F

⑬ 公開 平成2年(1990)7月26日

審査請求 有 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 膜形成操作系におけるフッ化物系ガスによるクリーニング後の汚染除去方法

⑯ 特 願 平1-10650

⑰ 出 願 平1(1989)1月18日

⑱ 発 明 者 渡 辺 聡 滋賀県守山市勝部町1095番地 岩谷産業株式会社中央研究所内

⑲ 出 願 人 岩谷産業株式会社 大阪府大阪市東区本町4丁目1番地

⑳ 代 理 人 弁理士 北谷 寿一

明 細 書

1. 発明の名称

膜形成操作系におけるフッ化物系ガスによるクリーニング後の汚染除去方法

2. 特許請求の範囲

1. 少なくとも一部が金属類物質又はその化合物から成る部材を製造した処理操作系内にフッ化物系クリーニングガスを導入して、その処理操作系内の金属類物質又はその化合物の一部をクリーニング処理した後に、当該クリーニングガスから生じて処理操作系内に残留する汚染物質を除去する、膜形成操作系におけるフッ化物系ガスによるクリーニング後の汚染除去方法において、

上記フッ化物系クリーニングガスがフッ化塩素、フッ化臭素の少なくとも一方を含有するガスであって、

クリーニング後の処理操作系に、全体が分子状態にある水素含有化合物ガスを流して、上記汚染物質をこの水素含有化合物で除去す

るとともに、

当該水素含有化合物がシラン、ホスフィン、アルシン、ジボラン、アンモニア及び低級パラフィン炭化水素のうちの少なくとも一種であることを特徴とする膜形成操作系におけるフッ化物系ガスによるクリーニング後の汚染除去方法

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、例えば、半導体、太陽電池、感光体ドラム等の製造で使用される薄膜形成用のCVD炉、PVD炉などの稼働に際して、基板などの目的物以外の炉内壁や治具類などに付着したアモルファスSi、BNなどをNF₃、CF₄などのフッ化物系クリーニングガスでクリーニングした場合に、このフッ化物系ガスが炉内に残留して次の薄膜形成時に当該薄膜の純度を低下させることを防止する、フッ化物系ガスのクリーニング後の汚染除去方法に関し、迅速且つ強力に汚染物質を除去できるうえ、安価に実施できるものを提供する。

<従来技術>

上記膜形成操作系において汚染成分を除去する公知技術としては、昭和62年10月に開催された第48回応用物理学会の予稿集第277頁、19a-C-4に開示された方法がある。

即ち、一般に、GD法により基板上にアモルファスSiの薄膜を形成した場合、基板以外の反応室内の内壁にも当該アモルファスSi膜が付着するので、NF₃ガスでプラズマクリーニングしてこの内壁に付着したSi膜を排除しているが、

NF₃ガスのプラズマ化で生じるN-F活性物質、フッ素イオン或いはフッ素ラジカルなどのフッ素系物質が今度は反応室内に残留する結果、次回に形成されるアモルファスSi膜に上記フッ素系物質が混入してこれを汚染してしまう。

そこで、このSi膜へのフッ素汚染を防止するため、NF₃クリーニング後に反応室に活性な水素のプラズマガスを導入して、汚染フッ素系物質を除去している。

<発明が解決しようとする問題点>

に再び水素のプラズマ処理を施したSi膜(この膜を第2回分とする)の暗伝導度は、

略 $2 \times 10^{-7} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ を示し、上記当初分より大幅に低下している(つまり、フッ素系物質は大幅に除去されている)。

即ち、水素プラズマ処理の効果は、第1回目では顕著には現れず、第2回目でようやく著大になって、フッ素系物質が大幅に除去されることが判る。

このことは、暗伝導度の観点以外にも、NF₃クリーニング直後における(つまり、当初の)反応室内のフッ素系物質の汚染濃度が、10000ppmであったのが、第1回目のH₂プラズマ処理後には100ppm、第2回処理後には10~20ppmになることから理解できる。

本発明は、クリーニングガスに起因する反応室内の汚染を迅速且つ強力に除去するとともに、安価に実施することを技術的課題とする。

<問題点を解決するための手段>

本発明者等は、

①薄膜形成後におけるCVD炉のクリーニングを

しかしながら、上記公知技術では、水素のプラズマガスを用いるために、NF₃ガスによるプラズマクリーニングに引き続いて、水素ガスのプラズマ化のための高周波電力が必要となり、ランニングコストが高くなる。

また、上記予稿集の図1によれば、略1時間に亘りNF₃ガスによるプラズマクリーニングをした直後の反応室(即ち、フッ素汚染されている反応室)内で、薄膜形成されたアモルファスSi膜の暗伝導度(この膜を当初分とする)は、

略 $2 \times 10^{-7} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ を示す(但し、暗伝導度は膜のフッ素汚染濃度に比例して増加する)。

一方、NF₃ガスによるプラズマクリーニングと水素によるプラズマ処理を併用した反応室で(即ち、汚染フッ素系物質を除去してから)薄膜形成されたアモルファスSi膜(この膜を第1回分とする)の暗伝導度は、 $8 \times 10^{-6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ を示し、上記当初分より若干低い数値を示すだけである。

ところが、上記第1回目のアモルファスSi膜

ClF₃ガス或いはBrF₃ガスで行い、

②これによる炉内のフッ素汚染を、半導体製造に常用されるシランガスなどを利用して除去することを検討した結果、

シランなどの水素含有化合物のプラズマレス処理で前記フッ素汚染を迅速に除去できることを発見し、本発明を完成した。

即ち、本発明は、少なくとも一部が金属類物質又はその化合物から成る部材を製造した処理操作系内にフッ化物系クリーニングガスを導入して、その処理操作系内の金属類物質又はその化合物の一部をクリーニング処理した後に、当該クリーニングガスから生じて処理操作系内に残留する汚染物質を除去する、膜形成操作系におけるフッ化物系ガスによるクリーニング後の汚染除去方法において、

上記フッ化物系クリーニングガスがフッ化塩素、フッ化臭素の少なくとも一方を含有するガスであって、

クリーニング後の処理操作系に、全体が分子状

態にある水素含有化合物ガスを流して、上記汚染物質をこの水素含有化合物で除去するとともに、

当該水素含有化合物がシラン、ホスフィン、アルシン、ジボラン、アンモニア及び低級パラフィン炭化水素のうちの少なくとも一種であることを特徴とするものである。

上記金属類物質とは、化学的な意味での狭義の金属及びこれに類するものを指し、具体的には、Si(単結晶或いはアモルファス)、Ti、Wなどを意味する。

また、金属類物質の化合物とは主にセラミックスを意味し、具体的には、 SiO_2 、 TiO_2 などの金属類物質の酸化物、 Si_3N_4 、 TiN 、 BN などの窒化物、アモルファス SiC 、 TiC などの炭化物などを指す。

従って、少なくとも一部が金属類物質又はその化合物から成る部材とは、例えば、ウェハーの上にアモルファスSi或いは Si_3N_4 などの薄膜を形成した部材を意味し、当該部材の製造操作系とは、例えば半導体、太陽電池、感光体ドラムなどの

Cl^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 Br^- などを意味する。

上記汚染物質を除去する水素含有化合物は、全体が分子状態にあるガスであって、プラズマ化されてイオンやラジカルに励起されたガスは含まないものであって、実際に処理操作系に流す場合には不活性な N_2 ガス或いはAr、Heなどの希ガスで希釈して行うことが好ましい。

従って、操作系内に残留する上記汚染物質は、あくまで上記水素含有化合物のプラズマレス処理によって除去され、水素含有化合物は下記のことを示す。

①シラン：モノシランを主に指す。

②ホスフィン：リン化水素を主に指す。

③アルシン：水素化ヒ素を主に指す。

④ジボラン

⑤アンモニア

⑥低級パラフィン炭化水素：メタンが好ましいが、エタン、プロパン、ブタンなどの、常温でガス状のパラフィン炭化水素を指す。

<作用>

製造プロセスにおける薄膜形成用のCVD炉、PVD炉、溶射炉などを意味する。

上記フッ化物系クリーニングガスは、フッ化塩素或いはフッ化臭素を含有するガスであって、

① ClF 、 ClF_3 、 ClF_5 、(ClF_3 が最も安定で、取り扱い・貯蔵がし易い)のいずれか或いはこれらの複合ガス、

② BrF 、 BrF_3 、 BrF_5 のいずれか或いはこれらの複合ガス、

③フッ化塩素とフッ化臭素の複合ガス

を含むものを意味するが、実際にはこれらのガスを不活性な N_2 ガス或いはAr、Heなどの希ガスで希釈したものをを用いる。

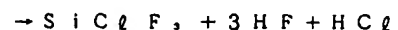
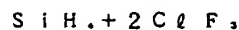
上記クリーニングの対象になる製造操作系内とは、操作系内でフッ素汚染される部位を示し、前記部材の表面或いは製造装置の内壁表面や治具類などの付属物の表面又はこれらの表面寄りの内部を意味する。

上記フッ化物系ガスのクリーニングによる上記汚染物質とは、 F^- 、 F^- などのフッ素系物質や

CVD炉によりソーダガラス基板の上にアモルファスSiの薄膜を形成した操作系内に、フッ化塩素をクリーニングガスとして流入させ、そのフッ素汚染をモノシランガスで除去する場合を例にとって説明する。

フッ化塩素によってクリーニングされた薄膜形成操作系内には、 F^- 、 F^- 、 Cl^- 、 Cl^- などの汚染物質が残留しているが、

この操作系内に分子状態にあるモノシラン、即ち、プラズマ化されることなくガスボンベから直接供給されたモノシランガスを導入すると、モノシランが上記汚染物質に作用して、次の反応により、



操作系内の内壁表面やアモルファスSiの表面と汚染物質との間の化学結合が切断され、汚染物質とモノシランとの結合を新たに形成して、操作系外に汚染物質を排除するものと推定できる。

この結果、次にこの操作系内でアモルファス

Siの薄膜形成操作を行うと、汚染物質が排除されているので、Si膜に対するF・、F⁺、Cl⁺、Cl⁻などによる汚染の影響はなく、高純度のアモルファスSi膜を円滑に製造できる。

<実施例>

アモルファスSiの薄膜形成で使用されるCVD炉或いはPVD炉などを例にとって、半導体製造工場などにおける実際の汚染除去操作を説明すると、

(1)アモルファスSiの薄膜形成

(2)フッ化物系ガスによるクリーニング

(3)水素含有化合物ガスによる汚染物質の除去

の各工程が順番に行われるが、当該汚染除去実験においては、フッ化物系ガスとしてClF₃を用い(即ち、ClF₃、クリーニング装置を利用し)、水素含有化合物ガスとしてモノシランを使用して実験した。

図面は上記ClF₃、クリーニング装置であって、当該クリーニング装置は反応室1とガス供給ライン2とガス排出ライン3とから構成され、ガス供

200ppmであった。

そこで、今度は、

(1)アモルファスSi膜を形成し、

(2)ClF₃で反応室1内をクリーニングし、

(3)クリーニング装置のClF₃、ポンベ6をモノシランガスポンベに切り換えて、Arガスで希釈したモノシランガスをそのまま(即ち、プラズマ化しない分子状態のままで)、反応室1に室温、内圧600Torr、流量2ℓ/minの条件下で10分間流した後に、

(4)再び反応室1でアモルファスSi膜を形成して、当該Si膜のフッ素汚染濃度をSIMS分析で測定して、下記の実験結果を得た。

但し、上記実験では、モノシランガスの希釈濃度を下記のように変化させて、アモルファスSi膜のフッ素濃度の値を各々測定した。

モノシランガス希釈濃度	フッ素濃度
1vol%	100ppm
10vol%	50ppm
100vol%	30ppm

給ライン2の一端は反応室1の上方に接続され、また、その他端は二股に分岐されて各レギュレータ4、5を介してClF₃、ポンベ6とArポンベ7とに夫々接続される。

そして、上記ガス排出ライン3の一端は反応室1の下方に、また、その他端はブースターポンプ8、ロータリーポンプ10及びClF₃、除去用のアルカリ水溶液充填式除害装置12を介して大気に夫々接続される。

<実験例1>

ソーダガラス表面にアモルファスSiを薄膜形成して、当該部材を30ℓの反応室1内から取り出した後、当該反応室1の内壁に付着した汚染アモルファスSi膜を、Arガスで1vol%に希釈したClF₃、ガスを内圧600Torr、流量20ℓ/min、流通時間3分の条件下で流通させてクリーニングを行った。

このクリーニング後の反応室1内で再びアモルファスSiの薄膜を形成して、当該Si膜のフッ素汚染濃度をSIMS分析で測定したところ、5

上記結果によれば、アモルファスSi膜のフッ素汚染濃度は、当初5200ppmであったが、1vol%のモノシランガスを10分間流すだけで100ppmに大幅に低減し、10vol%では50ppmにまで減少したことが判る。

そして、希釈しない純粋のモノシランガスだけを10分間流した場合には、フッ素汚染濃度は30ppmであって、1vol%の希釈濃度の場合と同桁の数値を示す。

従って、実際のモノシランガスのプラズマレス処理にあつては、高純度のモノシランガスを流す必要はなく、1~10vol%前後の希釈モノシランガスを流すだけでも、フッ素汚染を有効に除去できる。

<実験例2>

ソーダガラス表面にアモルファスSiを薄膜形成する操作を対象として、ClF₃に代えてBrF₃をクリーニングガスとして流し、クリーニング直後のアモルファスSi膜のフッ素汚染濃度、及び、モノシランガスによるフッ素汚染除去操作

後のアモルファスSi膜のフッ素汚染濃度を各々測定し、下記の結果を得た。

但し、BrF₃の流通条件は上記実験例1のCF₄と同じにし、モノシランガスの流通条件も上記実験例1と同様に設定した。

①モノシランガス不使用の場合の当初フッ素汚染濃度 5200ppm

②モノシランガス希釈濃度 フッ素汚染濃度

1vol% 90ppm

10vol% 40ppm

100vol% 20ppm

<発明の効果>

(1)冒述の公知技術では、NF₃、CF₄ガスなどでクリーニングしたのちプラズマ処理をする必要があったが、本発明では、分子状態にある水素含有化合物ガスをそのままクリーニング後の操作系内に流通させるだけで、汚染物質を迅速に排除できるので、モノシランガスをプラズマ化するための高周波装置の稼動を必要とせず、ランニングコストを下げて、安価に実施できる。

置を有効に利用できる。

4. 図面の簡単な説明

図面は、CF₄クリーニング装置の概略系統図である。

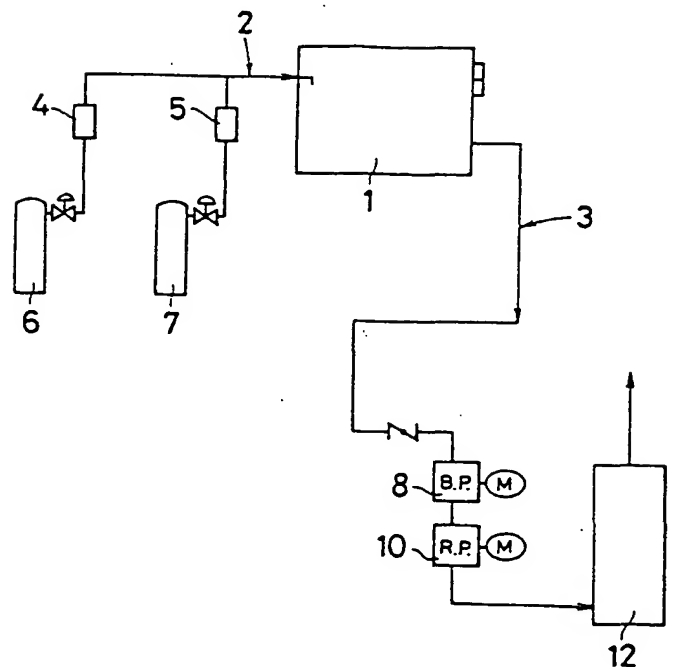
1…反応室、2…ガス供給ライン、3…ガス排出ライン、6…CF₄ボンベ、7…Arボンベ。

(2)上記実験結果から明らかなように、例えば、1vol%に希釈したモノシランガスでも一段でフッ素系汚染物質を大幅に低減できるので、前記公知技術に比べて、汚染物質の排除を迅速且つ強力に行える。

(3)水素含有化合物ガスで排除できる汚染フッ化物系ガスとしてはフッ化塩素だけではなく、フッ化臭素にまで拡張される。

また、上記水素含有化合物ガスは、シランだけではなく、例えば、ホスフィン、アルシン、ジボランなどのような、分子中に水素を含有する他のガスにまで拡張できる。

(4)実際の汚染除去操作では、フッ化物系ガスのクリーニング装置におけるフッ化物系ガス供給源を水素含有化合物ガスの供給源に切り換えるだけで良いので(特に、シラン、ホスフィン、アルシン、ジボランなどのような半導体製造で常用されるガスの場合には、そのガスボンベを利用してフッ化物系ガス供給源との間で切り換え可能にすれば良いので)、操作が簡便になるとともに、既存の装



特許出願人 岩谷産業株式会社
代理人 北谷 寿

